UNIVERSITE DE TOULOUSE

N° d'ordre
10

Année 1951

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean FLOTTES

Ingénieur Chimiste I. C. T.
Licencié ès sciences

1re THÈSE. — **Contribution à l'étude de la Tautomérie de l'Acétonitrile sous l'influence des dérivés Organo-magnésiens aliphatiques.**

2me THÈSE. — **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues en Janvier 1951 devant la Commission d'examen

MM. MIGNONAC — *Président*
BEDOS, LESBRE, TRICHE — *Examinateurs*

TOULOUSE
IMPRIMERIE TOULOUSAINE
Vve LION et FILS
2, RUE ROMIGUIÈRES, 2

1951

UNIVERSITE DE TOULOUSE

N° d'ordre
10

Année 1951

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean FLOTTES

Ingénieur Chimiste I. C. T.
Licencié ès sciences

1re THÈSE. — **Contribution à l'étude de la Tautomérie de l'Acétonitrile sous l'influence des dérivés Organo-magnésiens aliphatiques.**

2me THÈSE. — **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues en Janvier 1951 devant la Commission d'examen

MM. MIGNONAC — *Président*

BEDOS
LESBRE
TRICHE — *Examinateurs*

TOULOUSE
IMPRIMERIE TOULOUSAINE
Vve LION et FILS
2, RUE ROMIGUIÈRES, 2

1951

UNIVERSITE DE TOULOUSE

FACULTÉ DES SCIENCES

PERSONNEL

Administration :

MM. CAPDECOMME	Doyen.
CATHALA	Assesseur.

Honorariat :

MM. DELTHEIL	Recteur honoraire, Doyen honoraire.
DOP	Doyen honoraire, Professeur honoraire.
JACOB	Professeur honoraire.
BOUASSE	Professeur honoraire.
SOURISSEAU	Professeur honoraire.
CLARENS	Professeur honoraire.
CAMICHEL	Professeur honoraire, membre de l'Institut.
MENGAUD	Professeur honoraire.

Professeurs :

MM. ROY	Mécanique ration. et appl. Corresp. de l'Institut
DELTHEIL	Calcul différentiel et intégral.
VANDEL	Zoologie.
CATHALA	Chimie physique et électrochimie.
MIGNONAC	Chimie générale.
ESCANDE	Mécanique des fluides.
JACQUES	Mathématiques générales.
PICHOT	Physique.
GAUSSEN	Botanique.
CASTÉRAS	Géologie.
BEDOS	Chimie.
CHALAUD	Botanique agricole.
CAPDECOMME	Minéralogie.
DUPIN	Electrotechnique.
TEISSIE SOLIER	Electrotechnique.
NOUVEL	Biologie Générale.

Professeurs sans chaire:

GALLAIS	Chimie.
MORQUER	Botanique.
DURAND (E)	Physique théorique.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Maîtres de conférences :

FERT	Physique.
BLAIZOT	Physiologie.
COMBES	Mathématiques.
RIVALS	Agriculture.
LESBRE	Chimie.
MERLAND	Physique.
BRUSSET	Chimie physique.
LEDOUX	Zoologie.
MARGULIS	Technique Agricole.

Chargé de cours

PALOQUE	Astronomie.

Chargé de conférences

DURAND (G.)	Astronomie.

Secrétariat :

M. ARGILAS	Secrétaire.

A LA MEMOIRE DE MES PARENTS

A Monsieur et Madame LAUZERAL.

A MA FEMME,

A MES ENFANTS,

A MON MAITRE,

MONSIEUR GEORGES MIGNONAC,

Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ETUDE de la Tautomérie de l'Acétonitrile sous l'influence des dérivés Organo-magnésiens aliphatiques

INTRODUCTION

Pour expliquer quelques réactions des nitriles, plusieurs chimistes ont envisagé la possibilité d'une tautomérie nitrile - cétène - imine.

En 1920, MM. Moureu et Mignonac (1) avaient signalé que le plus simple d'entre eux, l'acétonitrile, n'obéit pas à la règle générale et ne donne pas la diméthyl-cétimine lorsqu'on le traite par du bromure de methyl-magnésium. En 1922, M. Bruylants (2) reprenant cette réaction, a observé une polymérisation fort complexe de l'acétonitrile et a émis l'hypothèse qu'il se forme en premier lieu le dérivé magnésien du cétène imine.

$$CH_2 = C = NMg\ Br$$

En 1930, MM. Mignonac et Hoffmann (3) ayant obtenu de l'acétamide par hydrolyse de la combinaison magnésienne préparée aux dépens d'acétonitrile et de bromure d'éthylmagnésium envisagent également l'existence d'un magnésien sous la forme cétène-imine pour expliquer la formation de ce corps.

A première vue on peut être étonné qu'une réaction aussi importante entre des molécules simples, n'ait fait l'objet que d'études peu approfondies. Ceci tient aux difficultés expérimentales rencontrées.

Nous nous étions proposés de préciser l'existence de la forme cétène-imine de l'acétonitrile en préparant des dérivés N acylés. En effet, de nombreuses cétimines ins-

tables ont pu être isolées de cette façon et MM. MIGNONAC et HOFFMANN (4) ont pu, dans le cas du cyanure de benzyle isoler des dérivés N benzoylés et N acétylés de la forme cétène-imine.

Pour réaliser ce travail, nous avons préparé une quantité importante d'acétonitrile, par voie catalytique en phase gazeuse à partir d'acide ou d'anhydride acétique et d'ammoniac. Ceci nous a amenés à mettre au point une méthode pratique, après une étude comparative de divers catalyseurs.

Par action de l'anhydride acétique sur le complexe magnésien obtenu en faisant réagir l'acétonitrile sur le bromure d'éthyl-magnésium, nous avons essayé de préparer un dérivé N acétylé du cétène imine. La complexité de la réaction nous a conduits à faire une étude plus approfondie de l'action de l'acétonitrile sur le bromure d'éthyl-magnésium, en opérant dans des conditions bien déterminées pour éliminer toute réaction secondaire.

Nous avons pu ainsi obtenir une combinaison azoto-bromo-magnésienne de l'acétonitrile pratiquement pure, et nous avons fait réagir le chlorure de benzoyle sur celle-ci.

Enfin, il nous a paru intéressant de préciser, par des mesures de moment électrique, la constitution de quelques-uns des corps obtenus.

Notre travail sera présenté ainsi :

I) *Historique.*

II) *Préparation de l'acétonitrile.*
- a) Mode opératoire;
- b) Etablissement des rendements;
- c) Purification;
- d) Résultats.

III) *Action de l'acétonitrile sur le bromure d'éthyl-magnésium.*
- a) A la température ambiante sous atmosphère d'hydrogène.
- b) A moins 15° sous atmosphère d'hydrogène.

c) A 36°, sous atmosphère d'hydrogène et en présence d'un grand excès de bromure d'éthylmagnésium.

IV) *Action du chlorure de benzoyle sur le complexe azoto-bromo-magnésien, obtenu à 36°.*

a) Mode opératoire.
b) Etude des produits obtenus.
c) Mesure de leur moment électrique.

V) *Discussion des résultats.*

VI) *Conclusion.*

Ce travail a été exécuté au cours des années 1948 et 1949 dans le laboratoire de M. le Professeur G. Mignonac, à la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse.

Que mon cher Maître me permette de lui présenter ici l'hommage de ma vive reconnaissance pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués sans cesse, et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je remercie également MM. les Professeurs Bedos, Lesbre et Triché, qui ont bien voulu prendre part à la soutenance de cette thèse.

Une large part de mes remerciements va enfin à la S. A. FRANCOLOR qui a généreusement subventionné ces recherches.

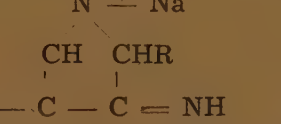
HISTORIQUE

On sait depuis longtemps que certains nitriles substitués : cyanacétate d'éthyle, phényl-acétonitrile, certains polynitriles : nitrile malonique, cyanoforme, se comportent comme des pseudo-acides et sont susceptibles de donner des sels métalliques. Ceux-ci ont été très étudiés. Parmi les travaux les plus importants figurent ceux de E. von Meyer (5) et de plusieurs de ses élèves (6), en série aliphatique, et ceux de Victor Meyer (7) en série aromatique.

E. von Meyer et ses élèves constatèrent que l'action du sodium sur les nitriles aliphatiques donne des dérivés sodés des dinitriles. Ils leur attribuèrent la constitution suivante fixant le métal à l'azote.

$$R — C (=NNa) — CH (—R) — CN$$

Henriot et Bouveault (8) constatèrent également la formation de dérivés sodés des dinitriles. Ils admirent d'abord une forme cyclique pour ces composés :



A la suite d'une discussion avec E. von Meyer, ils adoptèrent une constitution analogue à la sienne, mais fixèrent le sodium sur le carbone.

$$R — C (= NH) — CNa (— R) — CN$$

De 1892 à 1895, Nef (9) publia une série de travaux sur la constitution des composés du cyanogène. Il s'attacha à démontrer que l'acide cyanhydrique et ses dérivés métalliques doivent être considérés sous la forme isonitrile,

$$H — N = C = \qquad M — N = C =$$

l'hydrogène ou le métal étant fixé à l'azote. Il considéra également le cyanure de benzyle, l'éther cyanacétique et le malonitrile et affirma catégoriquement que, dans les dérivés métalliques de ces corps, le métal est fixé à l'azote comme dans le cyanure de potassium.

$$C_6H_5CH = C = N — Na$$

$$R — COO — CH = C = N — Na$$

$$Ag — N = C = C = C = N — Ag$$

Il donna des preuves valables à l'appui de son affirmation. L'accumulation des liaisons multiples, fait du sel d'argent du malonitrile un corps extrêmement instable qui détone à la chaleur. Cette structure a d'ailleurs pu être confirmée par Hesse (10). En 1896, par action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent du malonitrile, Hesse a obtenu en effet, en même temps que du diéthylmalonitrile des quantités importantes d'éthylcarbylamine; ayant montré, en outre, que le sel de sodium traité par un acide fort, conduisait à de l'acide isocyanique, il envisage pour ces sels une liaison du métal avec l'azote. Mais en 1897, Nef (11) retire toutes ses affirmations sur la constitution des dérivés des nitriles. Tandis que Victor Meyer suppose l'existence d'un dérivé sodé du cyanure de benzyle,

$$C_6\ H_5 — CHNa — CN$$

bien que celui-ci soit insaisissable, Nef s'attache à démontrer qu'il est absurde de concevoir un tel dérivé. Il considère le cyanure de benzyle comme un corps neutre n'ayant pas d'hydrogène mobile remplaçable par un métal. Il explique la formation des dérivés alcoylés de V. Meyer par une dissociation de l'iodure suivie de l'addition du groupe alcoylène sur le carbone.

$$ICH_3 + Na \rightarrow INa + — H + — CH_2 —$$

$$C_6\ H_5 — CH_2 — CN + — CH_2 — \rightarrow C_6\ H_5 — CH (— CH_3) — CN$$

Haller et Muller (12) ont apporté des arguments très probants en faveur d'une forme acide des nitriles substitués par des radicaux négatifs ainsi que pour certains dinitriles. Si l'on compare les réfractions moléculaires des acides à celles de leurs sels sodiques en opérant dans le même dissolvant, à concentration égale, la différence de réfraction moléculaire varie de 1,4 à 1,9 pour les acides carboxyliques. Pour les pseudo-acides au contraire, cette différence est notablement plus élevée indiquant un changement de structure. Pour la raie D ils observèrent entre la réfraction moléculaire du cyanacétate d'éthyle et de son sel sodique en solution dans l'alcool absolu une différence de 6, 19; pour le malonitrile et son sel sodique 5, 54. Ces auteurs arrivent à cette conclusion : « Pour le malonitrile nous devons admettre que le métal est uni à l'azote :

$$NC - CH = C = N - Na$$

Cette observation faite au moyen d'une méthode purement physique, est d'un intérêt capital puisqu'elle confirme la constatation faite quelques années plus tôt par Hesse en se plaçant au point de vue chimique.

Opolski et Veinbaum (13) par action du brome sur le cyanure de benzyle ont obtenu un liquide huileux qui conduit à la phényl-bromoacétamide par action de l'eau. Pour en expliquer la formation ces auteurs admettent qu'il se forme d'abord un composé dibromé.

$$C_6 H_5 - CH\ Br - CBr = NH$$

dans lequel nous retrouvons la forme cétène-imine. Par action de l'eau il se formerait un composé énolique qui se transpose pour donner l'amide bromée,

$$C_6 H_5 - CHBr - COH = NH \rightarrow C_6 H_5 - CHBr - CONH_2$$

Upson et Thompson (14) ont étudié le dérivé sodé du cyanure de benzyle. Ces auteurs ont prouvé que ce sel est sous la forme

$$C_6 H_5 - CH = C = N - Na$$

que pour la première fois ils ont appelé cétène-imine. En effet il subit une oxydation violente à l'air en don-

nant naissance à de l'acide benzoïque et du cyanure de sodium.

$$C_6H_5 - CH = C = N - Na + O_2 \rightarrow C_6H_5 - COOH + CNN$$

En atmosphère inerte par action de la chaleur il donne du cyanure de sodium et du stylbène.

$$2\ C_6H_5 - CH = C = NNa \rightarrow C_6H_5 - CH = CH - C_6H_5 + 2\ C$$

Rising et plusieurs de ses collaborateurs (15 à 17), ainsi que Upson, Maxwell et Parmelee (18) ont préparé les dérivés sodés et potassés purs du phényl-acéto et du phényl-butyro-nitrile. Ils ont étudié leurs propriétés et sont arrivés à la conclusion que le métal est lié à l'azote. En traitant le sel de sodium du phényl-acétonitrile par l'acide sulfurique à froid, ces savants ont constaté la formation d'acide isocyanique et d'alcool benzylique.

$$C_6H_5 - CH = C = NNa + SO_4H_2 \rightarrow C_6H_5 - CH = C = NH + SO_4$$

$$C_6H_5 - CH = C = NH \rightarrow C_6H_5 - CH = + = C = NH$$

$$C_6H_5 - CH = + HOH \rightarrow C_6H_5 - CH_2OH$$

avec l'α phényl-butyronitrile ils obtiennent de l'acide isocyanique et du diéthyl-stylbène.

$$C_2H_5 - C\ (-C_6H_5) = C = NNa + SO_4H_2 \rightarrow SO_4HNa$$
$$+ C_2H_5 - C\ (-C_6H_5) = C = NH \rightarrow$$
$$= C = NH + C_2H_5 - C\ (-C_6H_5) = C\ (-C_6H_5) - C_2$$

Schlenk et Bergmann (19) ont montré que le nitrile triphényl-acrylique réagit différemment sur le sodium. Le — CN n'est pas touché, il y a addition sur la double liaison et le dérivé sodé traité par l'alcool conduit au triphényl-propionitrile

$$(C_6H_5)_2 = C = C\ (-C_6H_5) - CN \rightarrow$$
$$(C_6H_5)_2 = CNa - CNa\ (-C_6H_5) - CN \rightarrow$$
$$(C_6H_5)_2 = CH - CH\ (-C_6H_5) - CN$$

Cette anomalie s'explique aisément avec le nitrile triphényl-acrylique. Celui-ci, n'ayant pas d'hydrogène mobile, ne peut prendre la forme cétène-imine.

Action des organo-magnésiens

M. Bruylants et ses élèves (20 à 25) ont pensé que cette forme doit également exister pour un grand nombre de mono-nitriles non substitués.

En effet, Blaise (25 et 26) avait montré que les nitriles soumis à l'action des organo-magnésiens conduisent à des produits d'addition azoto-bromo-magnésiens qui sont détruits par l'eau avec formation de cétones.

MM. Moureu et Mignonac (27 et 28) avaient isolé les premiers produits de décomposition de ces complexes azoto-bromo-magnésiens, les cétimines et en avaient étudié les propriétés.

Les cétimines aromatiques s'obtenaient facilement. Les cétimines aryl-aliphatiques étaient plus sensibles à l'action de l'eau. Enfin, les cétimines exclusivement grasses n'avaient pu être obtenues. Ces chimistes signalaient qu'un bref essai sur l'acétonitrile leur avait donné une réaction anormale et qu'ils se proposaient de l'étudier ultérieurement.

Reprenant ces travaux, les chimistes belges (19 à 23) ont montré qu'un bon nombre de nitriles aliphatiques décomposent les organo-magnésiens avec mise en liberté d'hydrocarbures ,réaction qu'ils formulent :

$$R - CH = C = NH + R - Mg\,Br \rightarrow R - CH = C = NMg\,Br + RH$$

Pour chacun des corps étudiés on observe la formation simultanée de cétone, de dimère, et de trimère, du nitrile. Les rendements en cétone augmentent avec la condensation en carbone du nitrile et sont nettement supérieurs avec les magnésiens aromatiques. Les dimères ont une fonction imine et une fonction nitrile. Les trimères sont des diazines. Ces polymères sont identiques à ceux obtenus par action du sodium.

M. Bruylants (20) a étudié l'action du bromure d'éthyl-magnésium sur l'acétonitrile. Il a observé une réaction extrêmement complexe. Le dégagement d'éthane qui se produit est presque quantitatif. Il ne peut donc y avoir fixation du résidu éthyle sur le nitrile. Celui-ci fait exception aux règles précédentes. Il ne se forme

pas de cétone. Le produit principal est le dimère mais à côté, il a pu isoler : la 2, 4, diméthyl 6 oxy, 3 cyanopyridine, la 2,4 diméthyl 6 amino 3 cyanopyridine, et des corps de formule $C_6 H_7 N_3$ et $C_7, H_7 N_2$. Cependant, il n'a pu établir le bilan complet de l'opération à cause de nombreuses réactions secondaires. Pour expliquer la formation de ces divers corps il donne le mécanisme suivant :

En présence de bromure d'éthyl-magnésium, le nitrile prend la forme cétène-imine

$$CH_3\,CN \rightleftharpoons CH_2 = C = NH$$

$$CH_2 = C = NH + C_2 H_5 Mg\,Br \rightarrow CH_2 = C = NMg\,Br + C_2$$

Mais la combinaison azoto-bromo-magnésienne réagit sur une nouvelle molécule d'acétonitrile.

$$CH_3 - CN + CH_2 = C = NMg\,Br \rightarrow$$
$$CH_3 - C\,(= NMg\,Br) - CH_2 - CN$$

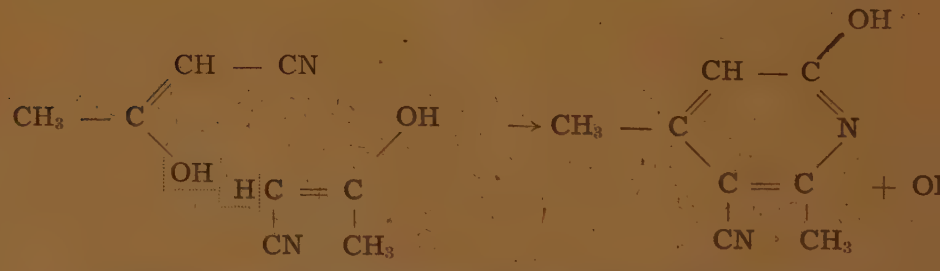
L'eau décompose ensuite ce complexe pour donner le β imino-butyronitrile

$$CH_3 - C\,(=NMg\,Br) - CH_2 - CN + OH_2 \rightarrow$$
$$Mg\,Br\,OH + CH_3 - C\,(= NH) - CH_2 - CN$$

Ultérieurement, en présence d'eau cette cétimine instable subit plusieurs transformations

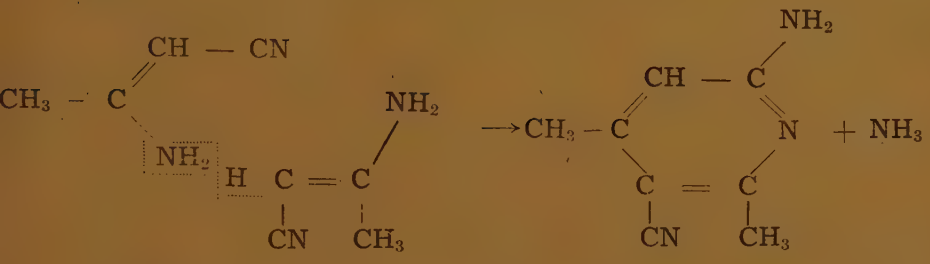
$$CH_3 - C\,(=NH) - CH_2 - CN \rightleftharpoons CH_3 - C\,(- NH_2) = CH - C$$

$$CH_3 - C\,(-NH_2) = CH - CN + OH_2 \rightarrow$$
$$NH_3 + CH_3 - C\,(- OH) = CH - CN$$



et conduit à la diméthyl-oxy-cyanopyridine par l'intermédiaire de la cyanacétone, sous sa forme énolique. En

absence d'eau on obtient la diméthyl-amino-cyanopyridine



Enfin, en 1930, MM. Mignonac et Hoffmann (29) ont obtenu de l'acétamide en traitant par l'eau à 0° le complexe préparé par action du bromure d'éthyl-magnésium sur l'acétonitrile. Celui-ci, à cette température ne subissant l'hydrolyse ni en milieu acide, ni en milieu alcalin, ces chimistes en concluent que le magnésien est sous la forme cétène-imine. L'action de l'eau conduit au cétène-imine, et celui-ci, subissant l'hydrolyse, donne l'acétamide.

$$CH_2 = C = NMg\,Br + OH_2 \rightarrow CH_2 = C = NH + OH_2 \longrightarrow$$
$$CH_3 - C\,(-OH) = NH \rightarrow CH_3 - CONH_2$$

Réactions de substitution.

1) *Action des halogénures d'Alcoyl.*

Holtzwart (30) Henriot et Bouveault (31), Bodroux et Taboury (32 et 33), P. Ramart (34) Ziegler et Ohlinger (35) ont préparé des dérivés α alcoylés des nitriles par action d'un halogénure d'alcoyl sur les dérivés métalliques de ceux-ci.

Pour le phényl- acétonitrile, par exemple, l'alcoyl au lieu de prendre la place du sodium se fixe sur le carbone voisin, et l'on obtient :

$$C_6H_5\,CH = C = NNa + IC_2H_5 \longrightarrow INa + C_6H_5\,\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}} - CN$$

au lieu du dérivé :

$$C_6H_5 - CH = C = N - C_2H_5$$

Pour expliquer cette anomalie, MM. Rising et See (36) admettent que le dérivé sodé existe également sous la forme :

$$C_6H_5 - CHNa - CN$$

qu'ils dénomment « carbide ».

En traitant par un acide ce serait la forme cétène-imine qui interviendrait et dans les réactions de substitution la forme nitrile réagirait, les deux formes étant tautomères. Ces mêmes savants supposent qu'il préexiste dans le nitrile une trace de cétène-imine qui réagit avec le sodium entraînant ensuite la totalité du nitrile dans cette voie. En revanche. les dérivés sodés en suspension dans l'éther anhydre en présence d'halogénures d'alcoyl pourraient se tautomériser en forme « carbide ».

Upson Maxwell et Parmelee (18) contestent l'existence de la forme nitrile du dérivé sodé et n'admettent que la forme imine. Ils prétendent avoir observé la formation intermédiaire d'un dérivé N alcoylé,

$$C_6H_5\,CH = C = N - C_4H_9$$

en traitant le sel argentique du phényl-acétonitrile par l'iodure de butyle. Le composé résulfant, instable, se décompose en donnant de la butylamine. Mais les réactions ne sont pas nettes. Ils expliquent la fixation de l'alcoyl sur le carbone par un arrangement interne de l'anion.

$$C_6H_5 - CH = C = NNa \rightarrow C_6H_5 - CH = C = N - + Na^+$$

$$IC_4H_9 + Na^+ \rightarrow - C_4H_9 + INa$$

$$C_6H_5 - CH = C = N - + - C_4H_9 \rightarrow$$

$$C_6H_5 - CH\,(- C_4H_9) - CN$$

2) *Action des chlorures d'acide.*

En 1911, Bodroux (43) a obtenu la phénylcyanacétophénone

$$C_6H_5 - CO - CH\,(- C_6H_5) - CN$$

par action du chlorure de benzoyle sur le sel de sodium du cyanure de benzyle.

En 1930, MM. Mignonac et Hoffmann (37) ont préparé par la même réaction un dérivé dibenzoylé du ni-

trile phényl-acétique. L'étude de ce corps montre qu'il ne possède plus la fonction nitrile mais la fonction cétène-imine.

$$C_6H_5 - C(- CO - C_6H_5) = C = N - CO - C_6H_5$$

Par analogie avec le mécanisme de fixation du chlorure de benzoyle sur les cétènes

$$R_2 = C = C = O + RCOCl \rightarrow R_2 = C(- COR) - CCl = O$$

ou celui indiqué par Nef (38) dans le cas des carbylamines,

$$R - N = C = \quad + R - COCl \rightarrow RN = C \begin{matrix} COR \\ Cl \end{matrix}$$

ces chimistes pensent qu'il y a d'abord fixation du chlorure de benzoyle sur la double liaison

$$C_6H_5 - CH = C = NNa + C_6H_5 - COCl \rightarrow$$

$$C_6H_5 - CH(- CO - C_6H_5) - CCl = NNa$$

Ce composé intermédiaire par élimination de chlorure de sodium conduit à la phénylcyanacétophénone.

$$C_6H_5 - CH(- COC_6H_5) - CN$$

Celle-ci à son tour peut donner un sel de sodium sous la forme cétène imine aux dépens du cyanure de benzyle sodé non encore transformé.

$$C_6H_5 - C(- COC_6H_5) = C = NNa$$

Celui-ci réagit alors par substitution avec le chlorure de benzoyle et conduit au N benzoyl-phénylbenzoyl-cétène-imine.

$$C_6H_5 - C(- COC_6H_5) = C = N - COC_6H_5$$

Cette théorie permet très bien de rendre compte de la fixation des résidus alcoyls sur le carbone en partant de la forme cétène-imine du dérivé métallique.

$$C_6H_5 - CH = C = NMe + IR \rightarrow C_6H_5 - \underset{R}{\overset{|}{CH}} - \underset{I}{\overset{|}{C}} = NMe$$

$$\rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix} \diagdown CH - CN \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix} \diagdown C = C = NMe$$

$$\rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ R \\ R \end{matrix} \diagup C - \underset{I}{C} = NMe \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ R \\ R \end{matrix} \diagup C - CN$$

E. v. Meyer (44) et O. Seidel (45) ont fait réagir dans l'éther anhydre en présence de sodium le chlorure de benzoyle sur l'acétonitrile. Ils ont obtenu avec de très mauvais rendements le dibenzoylacétonitrile.

$$(C_6H_5 - CO)_2 = CH - CN$$

En 1930, MM. Mignonac et Hoffmann, dans les mêmes conditions, ont fait réagir le chlorure d'acétyle sur l'acétonitrile. Ils ont pu isoler le diacétyldiacétonitrile,

$$CH_3 - C = N - COCH_3$$
$$\quad\quad\quad

PREPARATION DE L'ACETONITRILE

Nous avions l'intention de préparer une quantité assez importante d'acétonitrile par un moyen économique, donnant un produit facile à purifier. Parmi toutes les méthodes décrites dans la littérature, les procédés catalytiques en phase gazeuse susceptibles d'un fonctionnement continu et automatique, nous parurent les plus intéressants. Ils permettent d'obtenir de bons rendements avec des produits de base peu coûteux. L'acétonitrile étant de plus en plus une substance de grande valeur industrielle, de nombreux chercheurs ont étudié ces préparations. (*)

En 1916, Van Epps et Reid (46), ont les premiers étudié la déshydratation catalytique d'un mélange d'acide acétique et d'ammoniac sur de la thorine et de l'alumine. Ces chimistes indiquent avoir obtenu des rendements de 85 % à 500° sur de l'alumine, mais de mauvais rendements sur la thorine. Ils signalent que des essais sommaires avec de l'anhydride acétique sur de l'alumine ont donné de moins bons résultats que ceux effectués avec l'acide, ce qui paraît anormal.

De 1918 à 1920, Mailhe (47) au cours d'une série de travaux sur la catalyse, a obtenu de l'acétonitrile en déshydrogénant de l'éthylamine sur du nickel à 420° ou

(*) L'acétonitrile est un solvant des sels hydrophiles de nombreux composés organiques et des esters cellulosiques. Il sert à préparer le trichloroacétonitrile, qui est un insecticide, ainsi que les mono et diéthylamines.

sur du cuivre entre 320° et 330°. Il obtint également des nitriles en traitant sur de l'alumine un mélange d'ammoniac et d'ester, ou d'ammoniac et de chlorure d'acide entre 490° et 500°.

En 1922, Upson et Sands (48) ont obtenu de l'acétonitrile à côté de nombreux autres produits dans la décomposition thermique de l'éthylamine à 700° sur du kaolin.

Nous trouvons ensuite dans la littérature une série de brevets (49) décrivant un procédé de préparation des nitriles à partir d'un mélange d'acétylène et d'ammoniac ou d'acétylène et d'amines vers 360° sur divers catalyseurs. Mais la réaction est vraisemblablement fort complexe et donne simultanément des bases pyridiques, des amines aliphatiques et aromatiques, ainsi que des nitriles non saturés. Il est de ce fait fort délicat au laboratoire, d'obtenir de l'acétonitrile pur, par ce procédé.

En 1931, Mitchell et Reid (50) ont étudié l'action du gel de silice sur un mélange d'acide acétique et d'ammoniac. Ces chimistes indiquent que le gel de silice est un catalyseur bien supérieur aux autres dans cette préparation. Ils précisent que les gels de silice commerciaux donnent les mêmes résultats que les gels très purs. Avec un excès d'ammoniac, le rendement en acétonitrile augmente jusqu'à 500-525°. Il est alors pratiquement quantitatif (98 %). Au-dessus il diminue de nouveau. Ils signalent sans donner d'explication qu'au-dessus de 500° le catalyseur s'empoisonne très vite, tandis qu'au-dessous son action demeure pratiquement inchangée avec le temps.

En 1933, Kiu Hei Kobayashi et Jiro Abe (51) ont traité l'acide et l'anhydride acétique en présence d'ammoniac sur de l'argile acide japonaise. Avec l'acide ils ont pu obtenir jusqu'à 90% de rendement en nitrile entre 400 et 500° suivant les proportions et le débit du mélange. Avec l'anhydride ils ont pu abaisser la température jusqu'à 350°. La même année Jiro Abe (52) a pu obtenir jusqu'à 85 % de rendement en nitrile en traitant sur de l'argile acide japonaise entre 350 et 400° un mélange d'ester et d'ammoniac.

En 1947, Jean Amiel et Gérard Nominé (53) étu-

dient la synthèse catalytique de l'acétonitrile à partir de l'acétylène et de l'ammoniac. Ils utilisent, soit un catalyseur à base de sulfate de zinc et de silice, soit de la zircone. Celle-ci donne jusqu'à 99 % d'acétonitrile dans le condensat. Mais il y a de nombreux sous-produits dont le principal est l'éthane-imine et le rendement total ne dépasse pas 66 %.

La même année, la Société Alais, Froges et Camargue (54) fait breveter un procédé analogue utilisant un mélange humide d'acétylène avec un léger excès d'ammoniac, entre 300 et 500° sur un catalyseur ainsi composé :

Al_2O_3 35 %, Zn 0 61,85 %, Cr_2O_3 3 %, NaOH 0,15 %

Les rendements sont presque quantitatifs en recyclant.

Les procédés les plus intéressants pour nous sont ceux partant de l'acide acétique et de l'ammoniac, surtout celui de Mitchell et Reid donnant jusqu'à 98 % de rendement sur du gel de silice. Il y a d'abord formation d'acétate d'ammonium qui perd directement une molécule d'eau sous l'action seule de la chaleur :

$$CH_3\,COOH + NH_3 \rightarrow CH_3\,COONH_4 \rightarrow CH_3\,CONH_2 + OH_2$$

le catalyseur intervient alors pour enlever une deuxième molécule d'eau,

$$CH_3\,CONH_2 \rightarrow CH_3\,CN + OH_2$$

Cependant, les essais sur un gel de silice préparé par nous, ayant donné de très mauvais rendements, nous avons été conduits à effectuer toute une série d'essais comparatifs sur quatre catalyseurs de déshydratation : la thorine, la silice, l'alumine et le kaolin. Pour chacune de ces expériences nous avons disposé une traînée de catalyseur frais sur toute la longueur du tube. Pour chaque catalyseur, nous avons fait cinq essais à cinq températures différentes, les vitesses d'écoulement des réactifs étant les mêmes dans tous les cas. Nous avons ainsi obtenu une série de courbes indiquant pour chaque catalyseur la zone de température la plus favorable. Au cours de ces essais préliminaires, l'alumine et le kaolin nous ont donné des résultats sensiblement identiques et nettement supérieurs aux deux autres. Nous

avons choisi le kaolin pour la suite de ce travail, parce qu'il est un produit industriel très courant. Il présente l'avantage de se mouler très facilement, et l'on pourrait l'utiliser sans support dans les fours industriels. Enfin. vu son prix très bas, sa récupération n'est pas à envisager.

Au cours d'une nouvelle série d'essais, nous avons rempli entièrement le tube à catalyse avec un mélange de ponce et de kaolin, préparé de la manière suivante : Nous plaçons la pierre ponce dans une bouillie de catalyseur à l'intérieur d'un ballon. Nous faisons le vide pour chasser l'air des pores de la pierre. Quand on rétablit la pression, la bouillie pénètre dans tous les canaux. Nous laissons le kaolin se déposer toute une nuit, le lendemain nous essorons et séchons à l'étuve à 110°.

Nous avons d'abord étudié les effets de la variation du courant gazeux en portant le four à la température optimum de 490°. Nous avons fait deux séries d'essais, l'une avec l'acide acétique cristallisable, l'autre avec de l'anhydride acétique à 95 %. Pour chacune de ces expériences, nous avons pris un catalyseur frais et nous avons fait varier le courant du mélange gazeux de façon à conserver toujours un excès d'environ 25 % d'ammoniac.

Puis, en réglant toujours l'appareil sur la meilleure de nos expériences (Exp. N° 29), nous avons étudié le vieillissement du catalyseur à 490 et à 520°. Enfin, pour terminer, nous avons fait quelques essais sur de l'anhydride acétique à 99 % et sur de l'acide acétique étendu d'eau distillée. (*) Ceci pour étudier l'action de l'eau sur le rendement. Ces résultats figurent dans les tableaux I, II, III, IV.

(*) Pour les expériences sur l'acide acétique étendu, nous avons travaillé avec des débits donnant un temps de contact avec le catalyseur, semblable à celui de l'expérience N° 24 qui est la meilleure dans le cas de l'acide acétique cristallisable.

Mode opératoire

Nous plaçons une traînée de catalyseur dans un tube Pyrex de 62 cm de long sur 20 mm de diamètre. Le tube est chauffé au moyen d'un four électrique donnant une température uniformément répartie sur toute sa longueur. L'acide acétique est introduit directement sur le catalyseur dans un courant d'ammoniac sec, au moyen d'un tube entonnoir terminé par un capillaire. Le tube est alimenté par une ampoule à brome graduée, servant à la fois de réserve d'acide et de compte-goutte. L'ammoniac à la sortie de la bouteille traverse une colonne de potasse concassée, puis un débit-mètre, avant d'être introduit dans le four au moyen d'un tube de verre de 5mm de diamètre. Celui-ci débouche à quelques centimètres en arrière de l'arrivée d'acide (*). A la sortie du four, le mélange traverse un large tube vertical, servant de réfrigérant à air (**), puis un réfrigérant à boules fonctionnant à reflux. Le condensat des deux réfrigérants s'écoule dans le même ballon à trois tubulures, dont la troisième est munie d'un siphon de vidange. Les gaz traversent ensuite un petit condenseur de contrôle plongé dans un mélange réfrigérant glace-sel à moins 15°. Ils remontent enfin au travers d'une colonne de Vigreux dans laquelle l'ammoniac résiduaire est dissous par un courant d'eau. La température est prise au centre du tube à catalyse au moyen d'un thermocouple. Un dispositif thermostatique, logé également à l'intérieur du tube maintient la température constante à deux degrés près. Ce régulateur est constitué par un tube en U en verre Pyrex de 4mm de diamètre. L'une

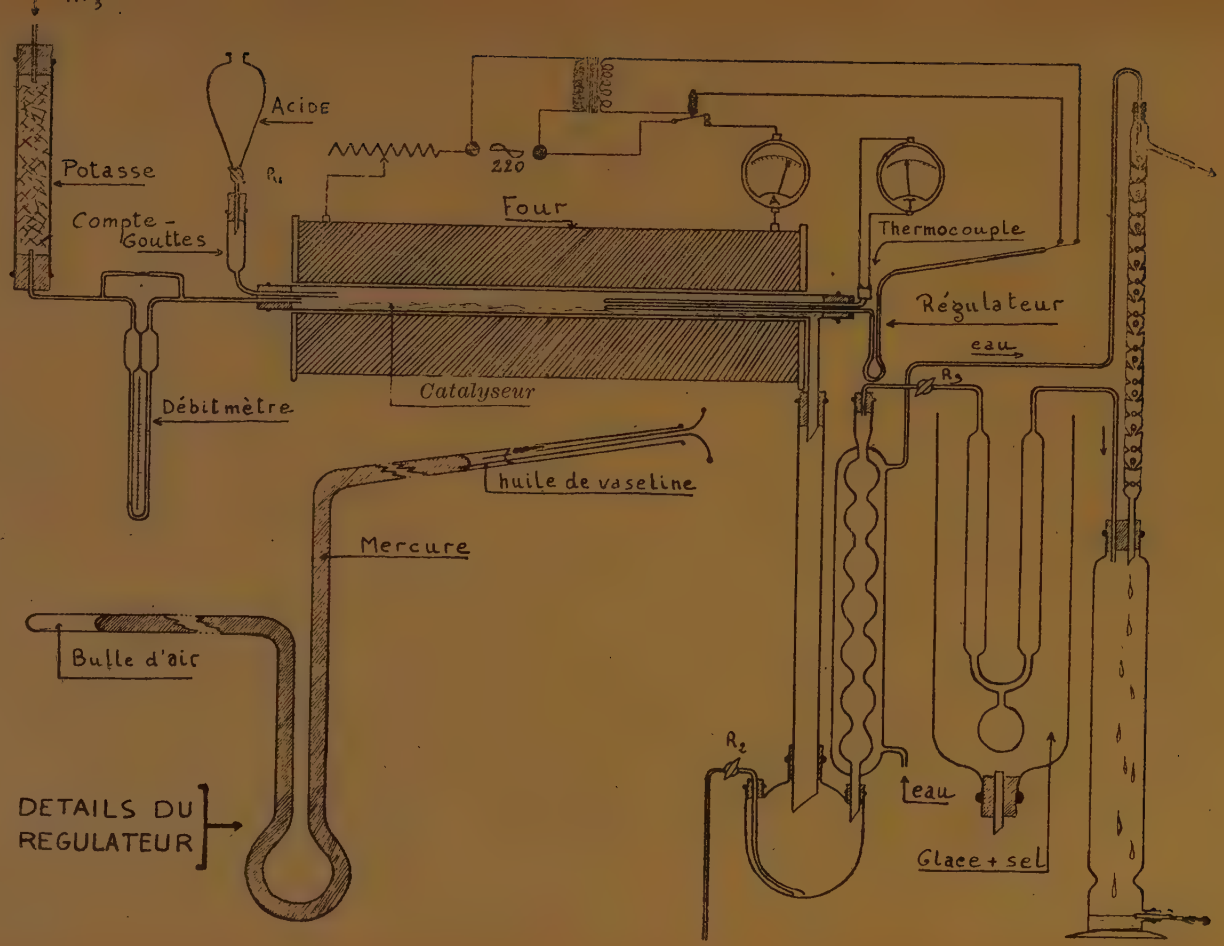
(*) Il faut chercher par tâtonnement la position exacte des deux tubes pour qu'il ne puisse pas se déposer de l'acétate d'ammonium cristallisé qui boucherait le capillaire.

(**) Nous avons adopté ce dispositif pour arrêter les produits cristallisés à la température ordinaire (acétate d'ammonium, carbonate d'ammonium, acétamide...) qui se forment en masse dans l'appareil mal réglé. On évite ainsi l'obstruction du réfrigérant à eau. Le nettoyage du tube droit et large est également beaucoup plus facile.

des branches est recourbée à 90° et vient se placer à l'intérieur du four. La deuxième est inclinée à une dizaine de degrés de l'horizontale. Une colonne de mercure emprisonne une petite bulle d'air au bout de la branche intérieure. (*Voir figure*). Les variations de volume de l'air sont approximativement représentées par les déplacements de la surface externe du mercure. Ceux-ci s'effectuent sur la partie fortement inclinée du manomètre, pour l'échelle des températures intéressantes. La sensibilité est ainsi fortement accrue. Deux fils de cuivre émaillé, de longueur inégale, arrivent au contact du mercure. Ils font partie d'un circuit, actionnant un relais, alimenté sous quatre volts, par un transformateur. Les faibles déplacements de la surface du mercure agissent sur le courant de chauffage du four par l'intermédiaire du relais. Ce système est sensible à une variation de température de deux degrés. Il suffit de déplacer les deux fils de cuivre dans le tube incliné du thermostat pour faire varier la température de fonctionnement du four. Ce régulateur très simple et peu encombrant présente l'avantage de pouvoir être utilisé dans des tubes de faible diamètre. Il nous a donné entière satisfaction.

L'appareil fonctionne en continu et l'établissement des rendements s'effectue sur des fractions prélevées en cours de préparation. Le catalyseur introduit dans le tube est porté très lentement (en deux heures environ) à sa température d'utilisation dans un courant d'air sec. On introduit alors l'acide acétique, et immédiatement après l'ammoniac (*). Nous réglons les débits d'acide et d'ammoniac en maintenant un excès de 25 % environ de ce dernier. Le débit d'acide est indiqué par le compte-goutte de l'ampoule à brome. Lorsque l'appareil a atteint un régime stable, nous fermons le robinet R_3 à la sortie des réfrigérants et nous ouvrons le robinet R_2 du siphon. La pression monte dans l'installation et le siphon s'amorce. Dès que le ballon est vide, nous ouvrons de nouveau R_3, et refermons R_2. On note le niveau d'acide dans l'ampoule à brome et l'heure. Nous

(*) Si l'ammoniac est introduit d'abord, il diffuse dans le capillaire qui se bouche dès les premières gouttes d'acide.


Acide
Potasse
Compte-Gouttes
R_1
220
Four
Thermocouple
Régulateur
eau
Catalyseur
Débitmètre
R_3
huile de vaseline
Mercure
Bulle d'air
DETAILS DU REGULATEUR
R_2
eau
Glace + sel

y introduisons 25 gr. d'acide. Comme nous connaissons le poids moyen d'une goutte et le nombre de gouttes à la minute, nous pouvons facilement en déduire la durée de l'écoulement. Nous contrôlons de temps en temps les débits d'acide et d'ammoniac. Dès que les 25 gr. d'acide se sont écoulés, l'opération est terminée. Nous notons le temps et nous vidons le ballon de la même manière qu'au début. Nous nous assurons ensuite que la marche de l'appareil est toujours régulière. Si les vitesses d'écoulement d'acide et d'ammoniac ont varié de plus de 5 % ou si la durée de l'opération n'est pas à 5 % près celle calculée, l'expérience est annulée.

Dans chaque cas, le liquide du ballon est composé de deux couches. La couche supérieure contient la majorité du nitrile, la couche inférieure la majorité des sous-produits (eau, ammoniaque, acétate et carbonate d'ammonium, acétamide), mais aussi un peu de nitrile. A mesure que le rendement augmente, la couche inférieure diminue au profit de la couche supérieure. Ceci donne une indication sur la marche, mais ne peut être utilisé pour un dosage même grossier. Si le four est trop chaud, ou le débit trop lent, il apparaît des fumées blanches (indice de pyrogénation). Dès 500° et au-dessus on trouve dans le condensat des quantités importantes de carbonate d'ammonium (*). En même temps il se forme sur le catalyseur un dépôt de carbone qui paralyse rapidement son action. (Essais N°s 38, 39, 40). Si le four n'est pas assez chaud ou si le débit est trop rapide, il apparaît des cristaux déliquescents dans le réfrigérant à air. Ils sont constitués par un mélange d'acétate d'ammonium et d'acétamide. La réaction n'a pas été complète.

(*) Ce sel est gênant pour les distillations ultérieures. Il se dissocie à la température d'ébullition de l'acétonitrile et obstrue le réfrigérant dans lequel il se reforme.

Etablissement des rendements.

Van Epps et Reid (46) séparaient leurs produits par distillations fractionnées. Par cette simple méthode, l'acétonitrile ne peut être obtenu anhydre, car il se forme un azéotrope eau-acétonitrile. Il renferme de l'ammoniac, même après un long chauffage à reflux. Si l'on emploie la thorine comme catalyseur, on observe la formation de quantités importantes d'acétone qu'il est difficile de séparer quantitativement par simple distillation.

Mitchell et Reid (50) distillaient séparément les deux couches jusqu'à 90° et réunissaient pour la pesée les deux distillats. Ils hydrolysaient en tube scellé, en présence d'acide sulfurique un échantillon de ce mélange, et déterminaient l'acidité du produit d'hydrolyse. Puis, après élimination de l'acide acétique au bain-marie, ils déterminaient l'acidité du résidu, dosaient ainsi l'acide acétique et par suite l'acétonitrile.

Nous avons mis au point et utilisé une troisième méthode un peu plus simple. Les deux couches de produits de condensation sont distillées en même temps jusqu'à 95°. Nous chauffons le distillat à reflux pendant une heure pour chasser la majeure partie de l'ammoniac dissous. En opérant toujours dans le même ballon pour éviter les pertes, nous neutralisons l'ammoniac résiduaire aussi exactement que possible avec une solution d'acide sulfurique 5N. Cette opération détruit également le peu de carbonate d'ammonium qui a pu échapper aux deux traitements précédents (*). Nous distillons une deuxième fois jusqu'à 90° et nous pesons le distillat. Nous terminons par un dosage d'azote au Micro-Kjeldahl. On en déduit facilement le rendement en nitrile.

(*) Le carbonate d'ammonium se dissocie au début de la distillation et vient se reformer dans le réfrigérant. Les fractions de queues les plus hydratées en redissolvent ensuite une partie que l'on retrouve dans le distillat.

Purification.

La totalité du produit brut est purifiée de la même manière que les fractions ayant servi à l'établissement des rendements. L'acétonitrile ainsi obtenu contient encore beaucoup d'eau et même de l'acétone si l'on utilise la thorine. Nous avons pu le rectifier d'une manière très satisfaisante au moyen d'une colonne de Vigreux de 1 m. 20 de haut, munie d'un déflegmateur, en opérant ainsi :

Nous abandonnons pendant 24 heures l'acétonitrile hydraté sur du sulfate de soude anhydre qui absorbe une partie de l'eau. A la distillation, il passe d'abord un mélange d'eau et d'acétonitrile. Nous avons un palier de température vers 76° et il passe alors un azéotrope à 15 % d'eau. Le thermomètre remonte ensuite rapidement pour se stabiliser à 81°6 jusqu'à la fin de l'opération. Cette dernière fraction est de l'acétonitrile très pur dont les constantes physiques correspondent aux plus récentes de la littérature.

Point d'ébullition, 81°6.
Point de fusion — 45°.
Indice de réfraction $n_D^{18°} = 1{,}3449$.
Constante diélectrique = 38 (à 18°).

Les premières fractions sont de nouveau abandonnées sur du sulfate de soude, puis redistillées. On arrive ainsi à isoler tout l'acétonitrile à l'état de pureté.

I. — COMPARAISON DES CATALYSEURS.

N°	T°	Poids d'acide	Débit d'ammoniac	Durée de l'expérience	Poids du prod. brut	Rend. %
Thorine Technique.						
1	460°	25 gr.	145 cc/m	86'	8 gr. 7	19,6
2	480°	25 gr.	145 cc/m	83'	10 gr. 9	27,1
3	490°	25 gr.	145 cc/m	85'	13 gr. 6	34,3
4	500°	25 gr.	145 cc/m	83'	11 gr. 2	29,9
5	520°	25 gr.	145 cc/m	86'	4 gr. 6	10,0
Silice (*).						
6	460°	25 gr.	145 cc/m	86'	9 gr. 3	28,0
7	480°	25 gr.	145 cc/m	83'	12 gr. 3	39,1
8	490°	25 gr.	145 cc/m	86'	13 gr. 4	42'3
9	500°	25 gr.	145 cc/m	84'	12 gr. 1	34,9
10	520°	25 gr.	145 cc/m	82'	9 gr. 2	25,0
Alumine (**).						
11	460°	25 gr.	145 cc/m	82'	13 gr. 6	49,1
12	480°	25 gr.	145 cc/m	84'	16 gr. 2	64'6
13	490°	25 gr.	145 cc/m	86'	18 gr. 1	68,7
14	500°	25 gr.	145 cc/m	83'	17 gr. 7	66,7
15	520°	25 gr.	145 cc/m	83'	14 gr. 0	49,6
Kaolin blanc lavé.						
16	460°	25 gr.	145 cc/m	84'	13 gr. 1	45,0
17	480°	25 gr.	145 cc/m	83'	15 gr. 6	65,0
18	490°	25 pr.	145 cc/m	85'	17 gr. 4	67,9
19	500°	25 gr.	145 cc/m	85'	17 gr. 5	66,8
20	520°	25 gr.	145 cc/m	84'	16 gr. 1	52,4

(*) La silice a été préparée à partir de silicate de soude technique.

(**) L'alumine a été préparée à partir de sulfate d'aluminium exempt de fer.

II. — VARIATION DU COURANT.

N°	T°	Poids d'acide d'anhydride	Débit d'ammoniac	Durée de l'expérience	Poids du distillat	Rend. %
Acide acétique cristallisable.						
21	490°	25 gr.	260 cc/m	44'	12 gr. 6	53,2
22	490°	25 gr.	190 cc/m	62'	14 gr. 2	60,3
23	490°	25 gr.	145 cc/m	84'	16 gr. 2	73,4
24	490°	25 gr.	130 cc/m	91'	17 gr. 0	75,2
25	490°	25 gr.	107 cc/m	110'	15 gr. 9	69,7
26	490°	25 gr.	80 cc/m	153'	14 gr. 0	60,2
Anhydride acétique à 95 %.						
27	490°	25 gr.	233 cc/m	59'	21 gr. 2	78,2
28	490°	25 gr.	165 cc/m	86'	21 gr. 5	84,3
29	490°	25 gr.	155 cc/m	93'	23 gr. 1	83,7
30	490°	25 gr.	132 cc/m	106'	20 gr. 7	79,2
31	490°	25 gr.	107 cc/m	133'	18 gr. 6	67,4

III. — VIEILLISSEMENT DU CATALYSEUR.

N°	T°	Poids d'anhydride	Débit/m d'ammoniac	Durée de l'expérience	Age du catalys.	Poids du distillat	Rendement
Anhydride acétique à 95 %.							
32	490°	25 gr.	165 cc/m	86'	2 h	23 gr. 0	84,0 %
33	490°	25 gr.	165 cc/m	88'	6 h.	22 gr. 7	84,6 %
34	490°	25 gr.	165 cc/m	85'	16 h	20 gr. 1	72,7 %
35	490°	25 gr.	165 cc/m	84'	21 h	18 gr. 1	68,0 %
36	490°	25 gr.	165 cc/m	86'	27 h	15 gr. 7	61,0 %
37	490°	25 gr.	165 cc/m	83'	34 h	13 gr. 5	47,1 %
38	520°	25 gr.	165 cc/m	87'	2 h	23 gr. 5	85,1 %
39	520°	25 gr.	165 cc/m	83'	6 h.	16 gr. 1	60,3 %
40	520°	25 gr.	165 cc/m	86'	10 h	9 gr. 7	21,2 %

IV. — EFFET DE L'EAU.

N°	T°	Poids d'acide d'anhydride	% de l'acide	Débit NH3	Durée de l'expérience	Poids du distillat	Rendement
Acide Acétique dilué.							
41	490°	25 gr.	90 %	107 cc/m	97'	13 gr. 2	61,2 %
42	490°	25 gr.	60 %	65 cc/m	110'	5 gr. 5	43,9 %
Anhydride acétique à 99 %.							
43	490°	25 gr.	99 %	165 cc/m	87'	22 gr. 6	84,9 %
44	490°	25 gr.	99 %	165 cc/m	89'	23 gr. 5	86,7 %

Résultats

La thorine donne de mauvais rendements en produits contenant jusqu'à 15 % d'acétone, malgré un large excès d'ammoniac.

La silice telle que nous l'avons préparée n'est pas sensiblement meilleure. Tous les gels de silice ne donnent donc pas d'excellents résultats dans cette préparation.

Les expériences sur l'alumine, confirment les travaux de MM. van Epps et Reid.

Sur le kaolin nous avons pu en un seul passage atteindre un rendement de 86,7 % à la température de 490° avec un anhydride acétique à 99 %, et 85,1 % à 520° avec un anhydride à 95 %. (Expériences N°s 44 et 38). L'acide acétique cristallisable nous a fourni 75,2 % d'acétonitrile en opérant à 490°, tandis que dans les mêmes conditions, un acide à 90 % n'en donne que 61,2 %, et un acide à 60 %, seulement 43,9 %. (Expériences N°s 24, 41 et 42). On voit que le rendement est fonction de l'état d'hydratation de l'acide, ce qui est tout à fait logique, et que l'anhydride fournit de meilleurs résultats que l'acide avec le kaolin, contrairement

à ce qu'ont observé MM. van Epps et Reid avec l'alumine.

Le tableau III montre que les rendements au cours des premières heures sont très légèrement supérieurs à 520°. Mais à cette température le catalyseur est très vite inactif.

Nous avons essayé de régénérer les catalyseurs en brûlant le carbone dans un courant d'air, mais seule la thorine a retrouvé son activité.

A 490° la vie du catalyseur est acceptable, et les rendements obtenus en un seul passage sont très bons. Ces résultats pourraient certainement être encore améliorés au cours d'une étude plus approfondie. A cette température, les sous-produits sont constitués par de l'acétamide de l'acétate d'ammonium et de l'eau. On pourrait facilement éliminer l'eau et rendre la réaction pratiquement quantitative en recyclant les deux autres, ainsi que l'ammoniac en excès.

Ce procédé a l'avantage de fournir un acétonitrile facile à purifier.

ACTION DE L'ACETONITRILE SUR LE BROMURE D'ETHYL MAGNESIUM.

Au cours d'un essai préliminaire, nous avons fait réagir l'anhydride acétique sur le produit de condensation de l'acétonitrile avec le bromure d'éthyl-magnésium, obtenu à la température ambiante et sans précautions spéciales. Celui-ci se présente sous forme d'une masse compacte réagissant difficilement. Après traitement par l'eau, nous avons séparé l'alcool tertiaire résultant de la combinaison de l'anhydride acétique avec l'excès de bromure d'éthyl-magnésium, quelques gouttes d'anhydride acétique, et quelques cristaux de diacétyl-diacétonitrile, fondant à 90°. Ceux-ci étaient identiques à ceux qu'ont obtenus MM. Mignonac et Hoffmann (55) par action du chlorure d'acétyle sur le dérivé sodé de l'acétonitrile. La majeure partie des produits de réaction était constituée par une huile brune renfermant de l'azote, et donnant la réaction des énols au perchlorure de fer. Nous avons tenté sans succès d'en isoler les constituants. Nous avons également traité cette huile au moyen d'acide sulfurique et de soude caustique, mais nous n'avons obtenu, comme produits de décomposition, que des résines et des dérivés de l'acide acétique, qui ne nous ont permis aucune conclusion sur les corps qu'elle renferme. En présence de ces difficultés, nous avons reconnu qu'il était nécessaire, avant d'aller plus loin, de reprendre l'étude de l'action du bromure d'éthyl-magnésium sur l'acétonitrile.

I. — Action de l'Acétonitrile sur le bromure d'éthyl-magnésium, à la température ordinaire, sous atmosphère d'hydrogène.

Mode opératoire.

L'appareil se compose d'un ballon de 500cc à trois tubulures, munies d'un puissant agitateur à soupape de mercure, d'un réfrigérant ascendant, et d'une ampoule à brome graduée. L'ensemble est parcouru par un courant d'hydrogène sec. A la sortie du réfrigérant les gaz sont dirigés dans un condenseur plongé dans un mélange glace-sel. Celui-ci retient la majeure partie de l'éther entraîné. Puis, un robinet à trois voies permet d'envoyer ces gaz, soit dans l'atmosphère, au travers d'une colonne de chlorure de calcium, soit dans un gazomètre à mercure. Après avoir contrôlé soigneusement l'étanchéité de notre installation, nous faisons circuler un courant d'hydrogène sec dans l'appareil, et nous préparons le magnésien par la méthode habituelle en versant lentement 36 gr. de bromure d'éthyle dilué dans de l'éther anhydre sur 8 gr. de tournure de magnésium en suspension dans l'éther. Après addition de la totalité du bromure d'éthyle, nous chauffons une demi-heure pour maintenir l'ébullition. Quand la solution est revenue à la température ambiante, nous arrêtons le courant d'hydrogène, et nous mettons l'appareil en communication avec le gazomètre. Sous une vive agitation nous introduisons alors très lentement 10 gr. d'acétonitrile dilué par deux fois son volume d'éther anhydre. On observe un dégagement gazeux immédiat. Chaque goutte de liquide tombant dans le ballon produit une effervescence. La solution prend rapidement une teinte jaune et l'on voit peu après de très petits cristaux jaunes se former. Le dégagement gazeux a tendance à se ralentir à mesure que l'on ajoute du nitrile. Le précipité augmente régulièrement et tend à remplir tout le ballon. Puis, brusquement, il s'agglomère en une masse spongieuse qui bloque l'agitateur et englobe le

précipité ardoise du magnésien (*). La solution éthérée est absolument limpide. A partir de ce moment, le dégagement gazeux est pratiquement nul, même si l'on chauffe au bain-marie jusqu'à l'ébullition. De nouvelles additions de nitrile sont sans action. Cela se conçoit aisément, car, cette volumineuse masse spongieuse peut englober soit la combinaison magnésienne, soit le nitrile, et paralyser ensuite la réaction. Nous plongeons ensuite le ballon dans un bain à 0° et nous introduisons dans l'ampoule à brome 50 gr. de glace pilée qui fond lentement. Le dégagement gazeux reprend et la masse du précipité se désagrège peu à peu. Quand l'hydrolyse est terminée, le précipité de magnésie est extrait longuement à l'éther sans neutralisation préalable (**). Il est nécessaire de répéter l'extraction 5 ou 6 fois.

A titre d'exemple, voici la marche du dégagement gazeux dans le cas de trois expériences effectuées avec 10 gr. d'acétonitrile :

NITRILE	DÉGAGEMENT GAZEUX		
	1	2	3
1re fraction 2 gr.....	1,00	1,05	1,00
2e fraction 2 gr.....	0,90	0,95	0,85
3e fraction 2 gr.....	0,85	0,60	0,75
4e fraction 2 gr.....	0,65	0,40	0,30
5e fraction 2 gr.....	0,45	0,15	0,10
Hydrolyse :	2,00	2,80	2,40
TOTAL.....	5,85	5,95	5,40

(*) Ce phénomène ne s'est jamais produit au même moment dans les divers essais que nous avons effectués. De même, le dégagement gazeux total est très variable d'une expérience à l'autre. Toutefois, une agitation très vive tend à retarder la prise en masse du précipité et à augmenter le dégagement gazeux total.

(**) Dans quelques essais, nous avons neutralisé la magnésie au moyen d'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, les extractions sont plus rapides. Mais ces solutions éthérées séchées sur du sulfate de soude, libèrent à la distillation des quantités importantes d'ammoniac. L'addition d'acide favorise la décomposition du produit principal de la réaction.

Les gaz ainsi obtenus sont un mélange d'éthane et d'hydrogène. Celui-ci provient de l'atmosphère de l'appareil. La solution éthérée, qui est tout d'abord jaune vif, vire très rapidement au vert puis au brun. Nous avions pensé faire une étude spectrale de la solution jaune. mais cette coloration est extrêmement fugace. Au spectroscope elle ne présente pas de bande dans le visible, mais seulement une absorption continue dans le violet. Ces extraits éthérés sont abandonnés une nuit sur du sulfate de soude anhydre. Nous les fractionnons ensuite très soigneusement. Tout d'abord à la pression atmosphérique, sur un bain-marie, nous séparons l'éther et une faible partie distillant entre 36° et 90°. Au cours de cette distillation, quelques cristaux jaunes se forment dans le ballon. Nous refroidissons au mélange glace-sel pour favoriser cette précipitation. Nous essorons enfin et lavons à l'éther les cristaux qui sont très peu solubles dans ce solvant. Ce corps I se forme toujours en très faible proportion, 0,5 % au maximum. La totalité de l'éther est de nouveau rectifiée et les queues sont ajoutés à la fraction 36° - 90°. Celle-ci contient surtout l'acétonitrile n'ayant pas réagi à côté d'éther et d'eau. Nous n'avons pu y déceler de méthyl-éthyl-cétone. Un dosage d'azote nous permet d'évaluer à 2 gr. 8 la quantité d'acétonitrile ainsi obtenue. L'huile résiduaire est distillée sous un vide de 10 ^{mm} au bain d'huile. Il passe d'abord de l'eau et de l'ammoniac, puis une ou deux gouttes d'une huile d'odeur extrêmement forte que nous n'avons pu identifier. Entre 120° et 135°, nous avons recueilli une huile jaune qui est la fraction la plus importante. Entre 140° et 160°, il passe encore un produit sirupeux partiellement cristallisé. Enfin, il reste dans le ballon 1 gr. 5 de goudron noir qui durcit au refroidissement.

Traitement des diverses fractions.

Les cristaux I sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'acétone, peu dans le benzène, le chloroforme et l'acétate d'éthyle. Ils sont insolubles dans l'éther et l'éther

de pétrole. Ils recristallisent avec une molécule d'eau en longues aiguilles jaunes de leurs solutions alcooliques. On peut chasser l'eau à l'étuve à 120° (*). Les cristaux anhydres fondent à 198° - 200° avec décomposition et dégagement d'ammoniac.

Combustion (**)

1) Poids de substance = 0 gr. 0213
CO_2 = 0 gr. 0401 H_2O = 0 gr. 0154
C % = 51, 3 H % = 8,03

2) Poids de substance = 0 gr. 0197
CO_2 = 0 gr. 0369 H_2O = 0 gr. 0140
C% = 51,1 H % = 7,89

Dosage d'azote. (Micro-Kjeldahl)

1) Poids de substance = 0 gr. 0121
SO_4H_2 n/35 = 8,975 cc. N % = 29,7

2) Poids de substance = 0 gr. 0137
SO_4H_2 n/35 = 10,2 cc. N % = 29,8

Dosage d'eau.

Nous avons laissé la substance à l'étuve à 120° jusqu'à poids constant.

1) Poids de substance hydratée = 0 gr. 0202.

2) Poids de substance anhydre = 0 gr. 0176

H_2O % = 12,87

Calculé pour : $C_6H_9N_3, OH_2$

C %	H %	N %	H_2O %
51,06	7,80	29,78	12,76

(*) On peut également obtenir ces cristaux anhydres après plusieurs recristallisations dans l'alcool absolu.

(**)Toutes les semi-micro-combustions de notre travail ont été effectuées par M^me^ Bertrand dans le laboratoire de M. Mignonac. Qu'elle veuille bien recevoir ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Les solubilités, le point de fusion et l'analyse élémentaire correspondent au trimère de l'acétonitrile prépare pour la première fois en 1918 par MM. W. J. Hale et F. C. Vibrans (56). Ces auteurs l'ont obtenu en chauffant pendant trois heures à reflux la I cyano 2 imino 4,6 diméthyl 1,2 déhydropyrimidine avec de l'acide sulfurique 1/5. Nous n'avons pu effectuer d'autres travaux sur ce corps, l'ensemble de nos expériences ne nous ayant fourni qu'un décigramme de produit pur.

La fraction 120° - 135° donne une semi-carbazone qui, après recristallisation dans l'alcool méthylique se présente sous forme de très légers feuillets cristallins fusibles à 164°. C'est la semi-carbazone de la cyanacétone ainsi que de l'iminobutyronitrile comme l'a montré M. Bruylants (57). Cette fraction contient un mélange des deux, mais l'iminobutyronitrile est le produit le plus abondant comme le montre un dosage d'azote effectué sur l'huile brute.

Dosage d'azote. (Micro-Kjeldahl).

1) Poids de substance = 0 gr. 0193
$SO_4 H_2$ n/35 = 14,35 cc. N % = 29,7

2) Poids de substance = 0 gr. 0261
$SO_4 H_2$ n/35 = 19,50 cc. N % = 29,9.

La fraction 140° - 160° cristallise partiellement. Les cristaux essorés sont purifiés dans l'acide acétique. Le produit fond à 300° en charbonnant, après 2 recristallisations.

Dosage d'azote. (Micro-Kjeldahl).

1) Poids de substance = 0 gr. 0125
$SO_4 H_2$ n/35 = 6,025 cc. N % = 19,3

2) Poids de substance = 0 gr. 0108
$SO_4 H_2$ n/35 = 5,15 cc. N % = 19,1

Ce corps est la 2,4, diméthyl 6 oxy 3 cyanopyridine, isolé également par M. Bruylants (57). Il avait été obtenu par Holtzwart (58) par action de l'eau bouillante

sur le diacétonitrile, puis étudié complètement par Moir (59). Nous pensons comme M. Bruylants qu'il se forme au cours de la distillation, aux dépens de la cyanacétone. Celle-ci provenant d'une hydrolyse du β iminobutyronitrile.

La résine contient 15,7 % d'azote. Nous n'avons pas pu trouver de solvant susceptible d'en séparer un constituant pur. La magnésie renferme encore 0 gr. 35 d'azote ammoniacal. Nous avons pu récupérer 2 gr. 8 d'acétonitrile n'ayant pas réagi ou ayant été régénéré à partir du magnésien. Le résidu de l'extrait éthéré ne pèse que 7 gr. Le produit principal de la réaction, le β iminobutyronitrile ne représente que 25 % de l'acétonitrile initial. Nous avons ensuite isolé 5 % de 2.4 diméthyl 6 oxy 3 cyanopyridine et 0,5 % seulement du trimère.

Cette analyse est incomplète, mais elle montre la complexité de cette réaction. Pour la suite de nos travaux, il était indispensable d'éviter la prise en masse du précipité de la combinaison azoto-bromo-magnésienne. Il fallait augmenter le rendement du produit principal, le β iminobutyronitrile, pour que les réactions secondaires ne rendent pas l'analyse finale extrêmement laborieuse ou même impossible sur de si petites quantités. Nous avons pensé que ce but pourrait être atteint en opérant à basse température.

II. — Action de l'Acétonitrile sur le Bromure d'éthyl-magnésium à —15° sous atmosphère d'hydrogène.

Nous opérons de la même manière que précédemment, mais le ballon contenant le bromure d'éthyl-magnésium est plongé dans un mélange réfrigérant pendant toute la durée de l'opération. Le nitrile est introduit goutte à goutte de manière que la température du mélange réactionnel ne dépasse jamais — 15°. Dès les premières gouttes de nitrile, on voit apparaître un précipité blanc accompagné d'un dégagement gazeux extrêmement faible. Le volume des cristaux blancs augmente ensuite ré-

gulièrement, mais le dégagement gazeux ne dépasse pas 250 cc. L'hydrolyse est effectuée comme indiqué plus haut sans sortir le ballon du mélange réfrigérant. Nous laissons ensuite la température remonter lentement. Le dégagement d'éthane est alors quantitatif. Au-dessus de 0° la solution jaunit légèrement. La magnésie est longuement extraite à l'éther comme dans le cas précédent. La solution éthérée est séchée quelques heures sur du sulfate de soude anhydre. La fraction 36° - 90°, obtenue au cours de la distillation est cette fois beaucoup plus importante et le résidu qui se prend en masse au refroidissement ne pèse que 1 gramme. Un dosage d'azote sur la fraction 36° - 90°, nous indique qu'elle contient 7 gr. 2 d'acétonitrile. Traitée par le nitroprussiate de soude ou le métadinitrobenzène, elle donne des colorations intenses, et analogues à celles que fournit la méthyl-étyl-cétone avec ces réactifs. Toutefois la semi-carbazide est sans action sur cette fraction alors que la semi-carbazone de la méthyl-éthyl-cétone précipite facilement dans les mêmes conditions. Nous en donnerons plus loin les raisons.

Le résidu cristallisé, essoré sur plaque poreuse fournit 0 gr. 8 de cristaux jaunes fondant à 55° - 60°, solubles dans l'eau et dans l'éther.

Dosage d'azote sur le produit brut. (Micro-Kjeldahl).

1) Poids de substance = 0,0143 gr.
$SO_4 H_2$ n/35 = 11,975 cc. N % = 33,5

2) Poids de substance = 0,0166 gr.
$SO_4 H_2$ n/35 = 13,85 cc. N % = 33.4

Nous pensons tout de suite au diacétonitrile. Ces cristaux fournissent, en effet, une semi-carbazone fusible à 165° et identique à celle préparée précédemment. Une recristallisation du produit brut dans l'éther de pétrole donne des aiguilles blanches fondant à 52°-53°. Ce corps est la forme stable du diacétonitrile d'Holtzwart (58), le β iminobutyronitrile (I) E. v. Meyer (60), a montré qu'il existe une forme labile de ce corps, correspondant à la forme énamine et fondant à 79°-84°. (II)

I) $CH_3 — C (= NH) — CH_2 — CN$ F = 52° - 53°

II) $CH_3 — C (— NH_2) = CH — CN$ F = 79° - 84°

Il a indiqué que par chauffage dans le benzène, elle se transforme en forme cétimine stable. Ceci explique l'abaissement du point de fusion de notre corps au cours de la cristallisation. Celui-ci donne une coloration extrêmement intense avec le nitroprussiate de potassium. Il faut 20 fois plus de méthyl-éthyl-cétone que de β iminobutyronitrile pour obtenir la même teinte. La coloration provoquée sur le nitroprussiate de potassium par la fraction 36° - 90° est donc due à des traces de diacétonitrile trop faibles pour donner une semi-carbazone. Ce fait est confirmé par l'expérience suivante : Une solution alcoolique de vanilline se colore en vert avec la méthyl-éthyl-cétone et en jaune avec le β iminobutyronitrile ainsi qu'avec la fraction 36°-90°.

La première partie de cette expérience pouvait laisser prévoir la formation de la méthyl-éthyl-cétone vu l'abondance du précipité et le très faible dégagement gazeux, mais il nous a encore été impossible d'en caractériser la moindre trace. Nous avons obtenu 0 gr. 8 de diacétonitrile pour un dégagement gazeux de 250 cc. Ceci correspond sensiblement à une molécule d'éthane pour deux d'acétonitrile. Ce corps est obtenu assez pur pour cristalliser directement à froid par évaporation de l'éther. Il nous a paru probable que le dégagement gazeux était provoqué par sa formation. Mais, nous n'avions aucun renseignement sur l'abondant précipité blanc. Nous avons décidé de l'isoler et de le soumettre à l'analyse pour avoir une idée de sa constitution. Il était nécessaire de l'obtenir à peu près pur et surtout de le séparer de l'important dépôt ardoise qui se forme au cours de la préparation de bromure d'éthyl-magnésium.

Comme nous n'avons pu trouver de solvant convenable pour recristalliser ce précipité, nous avons filtré à l'abri de l'air, la solution de bromure d'éthyl-magnésium avant d'ajouter le nitrile.

Mode opératoire.

Pour cela, nous avons utilisé un appareil constitué par deux ballons à 3 tubulures en cascade. Le premier est muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un siphon communiquant avec le deuxième au travers d'un creuset en verre fritté. Celui-ci est équipé d'un agitateur à soupape de mercure d'un thermomètre et d'une ampoule à brome. Un tube de caoutchouc qui relie le sommet du réfrigérant au deuxième ballon, permet le passage de l'hydrogène pendant la préparation du bromure d'éthyl-magnésium. Les appareils de purification de l'hydrogène et ceux de mesure des gaz sont toujours les mêmes.

Nous faisons réagir 18 gr. de bromure d'éthyle sur 4 gr. de magnésium suivant la méthode habituelle. Nous laissons la solution se décanter pendant une nuit toujours sous un courant d'hydrogène sec. Le lendemain, nous fermons par une pince à vis le tube de caoutchouc livrant passage aux gaz. La pression montant dans le ballon chasse le liquide au travers du filtre en verre fritté par l'intermédiaire du siphon. Quand tout le magnésien est filtré, nous plongeons le ballon contenant la solution limpide dans un mélange réfrigérant. Lorsque la température atteint — 15°, nous ajoutons très lentement 5 gr. d'acétonitrile. La réaction est semblable à la précédente, et nous recueillons 200 cc. de gaz. Il s'est formé un volumineux précipité cristallin d'un blanc très pur. La solution est alors très rapidement filtrée sur un creuset taré et le précipité est lavé plusieurs fois à l'éther anhydre sans jamais essorer. Nous introduisons tout de suite le creuset dans un dessicateur pour chasser l'éther sous vide. Si le précipité est volumineux il est aussi très léger. En effet, la totalité du précipité ne pèse que 2,2 gr.

Dosage d'azote. (Micro-Kjeldahl.)

1) Poids de substance : 0,0192 gr.
$SO_4 H_2$ n/70 : 10,1 cc. N % = 10,52

2) Poids de substance : 0,0178 gr.
$SO_4 H_2$ n/70 : 9,35 cc. N % = 10,51

3) Poids de substance : 0,0155 gr.
$SO_4 H_2$ n/70 : 8,25 cc. N % = 10,65

Calculé pour :

$$CH_3 - \underset{\underset{N\ Mg\ Br}{\|}}{C} - CH_2 - CN$$

$$C_2 H_5 - O - C_2 H_5$$

N % = 10,80

La formation de 2,2 gr. de ce corps correspond à un dégagement de 180 cc. d'éthane. Le dosage d'azote n'est pas rigoureux, mais nous avons été obligés d'opérer sur un produit brut qui n'est pas parfaitement homogène. Ce corps est de plus, extrêmement sensible à l'humidite et à l'oxygène. La différence de 10 % entre les volumes gazeux observés et calculés est en accord avec les conditions expérimentales (réaction non quantitative, faible solubilité du magnésien et des gaz dans l'etner). Ce corps, remis en suspension dans l'éther anhydre puis hydrolysé, donne bien le β imino-butyronitrile. Il n'y a donc qu'une faible partie de l'acétonitrile qui réagit. Ceci est dû au ralentissement de la réaction par le froid. Nous avons pu ultérieurement préparer le β iminobutyronitrile avec des rendements de 70 % en opérant de 0° au lieu de — 15°. Dans ces conditions, il se dégage toujours une molécule d'éthane pour deux d'acétonitrile.

III. — Action de l'Acétonitrile sur le Bromure d'éthylmagnésium en excès, à 36° sous atmosphère d'hydrogène.

A basse température, la condensation de deux molécules d'acétonitrile est très rapide, comme le montre l'expérience précédente. Nous ne pouvions espérer préparer ainsi le magnésien du cétène-imine :

$$CH_2 = C = NMg\ Br.$$

Puisque le dégagement gazeux est quantitatif lors des premières additions d'acétonitrile à la température ordinaire, nous avons pensé qu'il se forme à ce moment.

Pour contrôler cette hypothèse, nous avons fait réagir 1/10 de molécule d'acétonitrile sur une demi-molécule de bromure d'éthyl-magnésium filtré comme dans l'expérience précédente. Nous avons opéré à 36° à l'ébullition de l'éther.

Mode opératoire.

Dès que la solution du complexe bromo-magnésien est filtrée, nous la portons à l'ébullition. Les premières gouttes d'acétonitrile produisent un dégagement d'éthane et une coloration jaune de l'éther. Bientôt, un précipité jaune se forme. Lorsque le dégagement gazeux s'arrête, peu après l'addition des dernières gouttes d'acétonitrile, la réaction est terminée. Nous avons recueilli 2 l. 100 d'éthane soit presque la quantité théorique. Nous prélevons alors un échantillon du précipité en vue d'effectuer un dosage d'azote. Nous refroidissons le mélange et nous le traitons par l'eau comme d'habitude. La magnésie extraite longuement à l'éther conserve toujours une coloration jaune clair. La solution éthérée vire très rapidement au vert. Nous séchons les extraits éthérés pendant deux heures sur du sulfate de soude avant de distiller à la pression atmosphérique. La fraction 36°-90° ne donne pas les réactions colorées des cétones. Un dosage d'azote nous indique qu'elle ne contient que des traces d'acétonitrile. Le résidu est une huile brune pesant 3 gr. 6 dans laquelle par un refroidissement énergique il se forme quelques cristaux jaunes (I) que nous essorons. Nous distillons sous un vide de 12 mm l'huile résiduaire. Il passe d'abord quelques gouttelettes d'eau et surtout de l'ammoniac. Nous l'avons dosé en intercalant un barboteur à acide chlorhydrique dilué entre l'appareil à distiller et la trompe à eau. Il suffit ensuite d'évaporer au bain-marie pour obtenir un précipité de chlorure d'ammonium.

Poids du chlorure d'ammonium = 0 gr. 639.
Poids d'ammoniac = 0 gr. 203

Entre 120° et 130° nous avons obtenu 1 gr. 7 d'un corps jaune (II) qui critallise aussitôt en aiguilles déli-

quescentes dans le réfrigérant. Vers 130° la distillation s'arrête, à 160° il apparaît des fumées jaunes de décomposition et nous arrêtons la distillation. Au refroidissement, le résidu (III), se prend en masse et cristallise. Il pèse 1 gr. 4.

Traitement des diverses fractions.

L'échantillon de magnésien est longuement lavé à l'éther anhydre, puis le solvant est évaporé sous vide.

Dosage d'azote. (Micro-Kjeldahl.)

1) Poids de substance = 0 gr. 0133
$SO_4 H_2$ n/35 = 2,15 cc. N % = 6,47

2) Poids de substance = 0 gr. 0172
$SO_4 H_2$ n/35 = 2,775 cc. N% = 6,45

3) Poids de substance = 0 gr. 0136
$SO_4 H_2$ n/35 = 2,225 cc. N% = 6,54

Azote calculé pour :

$$\left[\begin{array}{l} CH_2 = C = N - Mg\ Br \\ \qquad\qquad C_2 H_5 - O - C_2 H_5 \end{array} \right]_n$$

N % = 6,40

Ces pourcentages correspondent donc au complexe précédant ou à l'un de ses polymères. Les chiffres obtenus sont légèrement supérieurs, mais là encore nous avons du opérer sur un corps qui n'est pas absolument pur et il est possible qu'il s'y trouve quelque peu du complexe azoto-bromo-magnésien isolé à basse température, et qui renferme 10,8 % d'azote.

Les cristaux (I) fondent de 175° à 190° mais après deux cristallisations dans l'alcool anhydre leur point de fusion est de 198°-199°. Ils ont le même aspect que le trimère déjà obtenu et un mélange des deux fond toujours à la même température.Nous avons de nouveau le trimère de MM. Vibrans et Hale.

Les cristaux (II) fondent entre 72° et 78°. Après deux recristallisations dans l'éther de pétrole les cristaux jaunes sont devenus blancs et fondent à 52°-53°. Un

mélange avec le β iminobutyronitrile ne change pas le point de fusion. Nous avons déjà dit que M. E. v. Meyer avait pu isoler une forme labile fondant entre 79° et 84° à laquelle il attribuait la constitution

$$CH_3 - C\ (= NH_2) = CH - CN$$

Nous avons pu par sa méthode, séparer les deux formes à partir du produit brut obtenu à la distillation. En effet, si l'on dissout à chaud dans un peu de benzène une fraction seulement des cristaux initiaux, on augmente le point de fusion du résidu et on diminue celui de la partie dissoute qui recristallise à froid. Après deux ou trois opérations on obtient un résidu jaune qui fond vers 78°-83° au lieu de 72°-78° De la solution benzénique cristallisent des aiguiles blanches fusibles à 52°-53°. Elles sont identiques au β iminobutyronitrile déjà obtenu. Le résidu peu soluble est constitué par la forme énamine. Celle-ci très instable, perd déjà de l'ammoniac à la température ordinaire.

Les cristaux (III) essorés sur plaque poreuse sont recristallisés deux fois dans l'acide acétique. Leur point de fusion est alors de 300°. Ils ont le même aspect que la diméthyl-oxy-cyanopyridine déjà obtenue. Enfin un mélange des deux ne fait pas varier leur point de fusion.

En somme, nous retrouvons dans cet essai le mêmes corps que ceux obtenus à la température ambiante. Toutefois les rendements sont meilleurs : 49 % pour le dimère, 24 % pour la diméthyl-oxy-cyanopyridine. Puisque le magnésien correspond à la formule :

$$\left[\begin{array}{l} CH_2 = C = N - Mg\ Br \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad C_2H_5 - O - C_2H_5 \end{array}\right]_n$$

nous pouvons déjà affirmer que la diméthyl-oxy-cyanopyridine se forme après l'hydrolyse aux dépens du produit principal. Le mode de formation du dimère est différent de celui qui a lieu à basse température. Ici, le dégagement d'éthane est quantitatif et le dimère a surtout la forme énamine instable. Ceci explique également le rendement nettement supérieur en diméthyl-oxy-

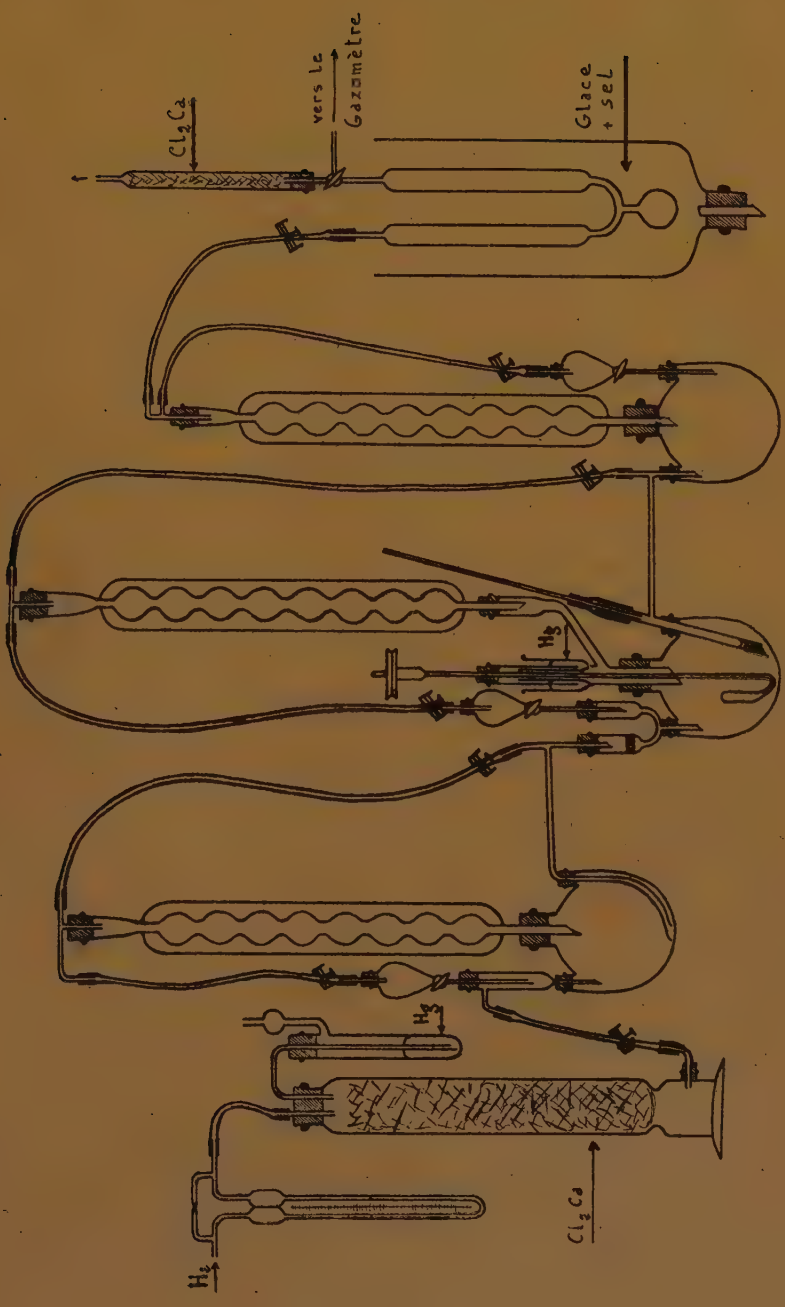
cyanopyridine. Nous ne pouvons pas encore savoir si le magnésien est sous la forme mono ou dimère. Le diacétonitrile peut en effet très bien se former après le traitement par l'eau, aux dépens de deux molécules de cétènéimine régénérées. Les essais suivants vont répondre à cette question.

CONDENSATION DU CHLORURE DE BENZOYLE SUR LE MAGNESIEN DE L'ACETONITRILE

Nous avons préparé le magnésien de l'acétonitrile à l'ébullition comme dans le dernier essai, en présence d'un grand excès de bromure d'éthyl-magnésium. Pour simplifier l'analyse, il nous a paru utile d'éliminer cet excès de produit avant de condenser le chlorure d'acide. Dans ce but, nous avons adjoint à l'appareil déjà décrit un troisième ballon. Celui-ci comporte un réfrigérant à boules et une ampoule à brome. Il est relié au deuxième par l'intermédiaire d'un syphon dont l'entrée est obstruée par un bouchon de laine de verre. Un « by pass » permet le passage des gaz pendant la réaction.

Mode opératoire

Nous ajoutons très lentement 4 grammes d'acétonitrile dilué par deux fois son volume d'éther à une solution limpide d'une demi-molécule de bromure d'éthyl-magnésium. Il se dégage deux litres d'éthane. Nous fermons alors le « by-pass » et la pression de l'hydrogène chasse la solution éthérée dans le troisième ballon par l'intermédiaire du siphon. Le bouchon de laine de verre empêche le précipité de quitter le ballon n° II. Nous le lavons ensuite plusieurs fois à l'éther anhydre avant de le remettre en suspension dans ce même solvant. Le filtrat jaune et les solutions éthérées de lavage dissolvent une partie de la combinaison azoto-bromo-magnésienne, et entraînent l'acétonitrile qui n'a pas réagi. Cette liqueur contient


Cl_2Ca
vers le Gazomètre
Glace + sel
H_2
H_2
H_2
Cl_2Ca

15,5 % de l'azote initial. Sur le précipité, nous ajoutons alors lentement 14 grammes de chlorure de benzoyle, à la température ambiante. Au cours de l'addition, le liquide se colore en jaune pâle et devient alternativement limpide et trouble, mais nous ne notons aucune réaction violente. Nous le portons ensuite à l'ébullition pendant deux heures et nous l'abondonnons au repos toute une nuit sous un courant d'hydrogène(*). Le lendemain, l'éther limpide est très légèrement teinté en jaune (**) Au fond du ballon s'est accumulée une poudre de la même couleur. Nous hydrolysons avec vingt grammes de glace pilée en plongeant le ballon dans de l'eau à 0°. Il se sépare deux couches que nous décantons. Dans le ballon, il reste une résine brune, soluble dans l'alcool, qui englobe des cristaux blancs (I). La magnésie qui reste en suspension dans la couche inférieure est dissoute avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Cette solution aqueuse est longuement extraite à l'éther. Les liqueurs éthérées ont une forte odeur de chlorure de benzoyle. Brunes après le traitement par l'eau, elles virent rapidement au vert, tandis que précipitent de très petits cristaux. Ils sont toujours souillés par une résine brune qui se dissout dans l'alcool. Par concentration de la solution éthérée sous vide, la précipitation continue, mais les cristaux qui étaient blancs au début deviennent de plus en plus jaunes. Nous lavons toujours à l'alcool à froid pour séparer les solides. Nous sommes alors en présence de quatre fractions que nous allons traiter séparément.

I. Mélange de cristaux.
II. Solution éthérée.
III. Solution alcoolique.
IV. Solution aqueuse.

(*) Nous avons aussi essayé d'opérer avec un défaut de chlorure de benzoyle à froid sans faire bouillir l'éther en fin d'opération. Les résultats sont identiques mais les rendements sont plus faibles.

(**) Dans un essai nous avons séparé cette solution, mais elle ne contient pratiquement rien que du chlorure de benzoyle en excès.

Traitement des diverses fractions.

I) Les cristaux sont légèrement solubles dans l'alcool à chaud qui les décolore. Au refroidissement, il se forme de belles aiguilles blanches et soyeuses, fusibles vers 225°-235°. En répétant les extractions nous arrivons à dissoudre et recristalliser la totalité du corps solide et nous recueillons 3 gr. 1 de corps (A). Par concentration des « eaux-mères », nous obtenons de nouvelles aiguilles jaunes, fusibles entre 145° et 150°. Elles sont semblables aux précédentes mais beaucoup plus grosses et colorées. Nous isolons ainsi 0 gr. 9 de produit (B).

II) Surtout dans l'intention d'éliminer l'acide benzoïque et le chlorure de benzoyle en excès, nous traitons à froid les extraits éthérés par des lessives de plus en plus alcalines. Nous utilisons d'abord du bicarbonate, puis du carbonate de soude, les deux en solution aqueuse saturée, et enfin une lessive de soude 2N. Pour contrôler qu'il ne s'est formée aucun produit alcalin de décomposition, nous terminons par une extraction au moyen d'une liqueur 2N d'acide chlorhydrique. La solution neutre résiduaire est ensuite distillée. Elle fournit de l'éther et quelques gouttes d'eau trouble à forte odeur benzoïque. Il reste dans le ballon un résidu indistillable que nous avons entraîné à la vapeur. Dans un seul des essais un produit très faiblement entraînable et odorant est passé avec l'eau et a bientôt cristallisé dans le ballon récepteur. Il nous a fallu distiller 3 litres d'eau pour recueillir 1 dg. de ce corps. Celui-ci fondait de 90° à 115° en dégageant une forte odeur d'acide benzoïque. Désignons-le par (D). Il reste dans le ballon la majeure partie de la résine qui est très dure à froid. Nous l'avons pulvérisée au mortier. Par lavage à l'éther une partie seulement se dissout. Il reste sur le filtre 0 gr. 6 de poudre jaune (E). Enfin par évaporation de l'éther, nous obtenons une nouvelle résine qui renferme 10,7 % d'azote.

Solution bicarbonatée. — Neutralisée par de l'acide chlorhydrique, elle abandonne un abondant précipité jau-

ne qui contient surtout de l'acide benzoïque. Mais une extraction à l'eau bouillante de celui-ci laisse un résidu jaune que nous recristallisons dans l'alcool à 95°. Ce dernier est identique au produit (B).

Solution carbonatée. — Celle-ci ne contient que des traces d'acide benzoïque.

Solution sodique. — A la neutralisation, il se forme un abondant précipité que nous reprenons à l'éther. Une faible partie, 3 dg. est insoluble dans ce solvant. Après recristallisation dans l'alcool à 95° nous obtenons des aiguilles blanches fusibles vers 230°-236°. Nous avons ici des cristaux (A). La solution éthérée renferme de l'acide benzoïque. La solution aqueuse contient des traces d'azote ammoniacal.

Solution chlorhydrique. — Elle ne contient aucun produit organique alcalin.

III) De la solution alcoolique étendue d'eau précipite une huile brune. Un sel ammoniacal reste dans la partie aqueuse. L'huile subit un entraînement à la vapeur et il se sépare 2 cc. d'un liquide odorant qui distille sous un vide de 2 mm entre 80° et 84°. Dans le ballon il reste un résidu solide. Le liquide est du benzoate d'éthyle comme le montre une saponification. Mais, ce corps est souillé par un produit azoté que nous n'avons pas pu séparer. En effet, le benzoate d'éthyle renferme encore 1,48 % d'azote après plusieurs distillations. Le résidu, pulvérisé, libère par lavage à l'éther une poudre jaune foncé qui n'est autre que le corps (E). Enfin, la solution éthérée, évaporée à sec fournit une nouvelle résine qui contient encore 7,9 % d'azote.

IV) Outre le chlore, le brome et le magnésium, la solution aqueuse renferme encore un corps libérant de l'acide carbonique par action d'un acide minéral. Elle contient également 0 gr. 137 d'azote ammoniacal.

Etude des produits obtenus

Les cristaux A ne contiennent pas d'azote. Ils sont insolubles dans l'eau et l'éther, très peu solubles dans l'acétone, l'acétate d'éthyle, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le benzène et l'alcool à chaud. Ils recristallisent au refroidissement de l'alcool à 90° en de très belles aiguilles soyeuses qui s'agglomèrent en houppes. Quand nous les essorons sous vide, elles se feutrent et nous obtenons une feuille semblable à du papier buvard. Malgré plusieurs recristallisations, nous ne pouvons obtenir un point de fusion net. Celui-ci varie d'un essai à l'autre entre 230° et 236°. Il dépend de la vitesse de chauffage. Si nous prenons le point de fusion directement sur le réservoir d'un thermomètre en chauffant rapidement au bain d'air, nous observons des températures variant entre 247° et 250° suivant les essais.

Combustion.

1) Poids de substance = 0 gr. 02125
CO_2 = 0 gr. 06325 H_2O = 0 gr. 00945
C % = 81,2 H% = 4,94

2) Poids de substance = 0 gr. 02260
CO_2 = 0 gr. 06680 H_2O = 0 gr. 00995
C % = 80,6 H % = 4,89

3) Poids de substance = 0 gr. 01900
CO_2 = 0 gr. 05660 H_2O = 0 gr. 00845
C % = 81,2 H % = 4,94

Cryoscopie.

Nous avons essayé de faire une cryoscopie dans le benzène, puis dans l'acide acétique, mais le corps (A) n'est pas assez soluble à froid dans ces solvants. Nous avons pu opérer dans le camphre.

1) Poids de substance = 0,00545
Poids de camphre = 0,08500 Δ = 8°0

$$M = \frac{40 \times 5{,}45 \times 1.000}{85{,}0 \times 8} = 321$$

2) Poids de substance = 0,00650 $\Delta = 10°0$
Poids de camphre = 0,08410

$$M = \frac{40 \times 6,5 \times 1.000}{84,1 \times 10} = 310$$

Hydrolyse.

1) Action de l'eau.

Le produit n'est pas altéré après deux heures d'ébullition.

2) **Action de la soude 2N.**

A froid, les aiguilles blanches restent en suspension dans la liqueur, mais à l'ebullition, elles se dissolvent et la lessive prend une teinte jaune. Par neutralisation, il précipite un corps blanc fusible à 210°-220°. Mais, après recristallisation dans l'alcool nous avons des aiguilles tout à faite analogues à celles mises en œuvre.

Le produit a été regénéré de son sel de soude.

3) **Action de la soude à 30 %.**

La liqueur, jaune vif au début du chauffage, brunit rapidement et il se forme une huile qui surnage. Celle-ci, entrainee à la vapeur est de l'acetophenone. La liqueur alcaline neutralisee libère de l'acide benzoïque.

4) Action de l'acide sulfurique 2N :

Deux heures d'ébullition à reflux sont sans action..

5) **Action de l'acide sulfurique à 50 % :**

Après deux heures d'ebullition à reflux, nous obtenons à côte d'un peu d'acetophenone un melange de cristaux que nous pouvons separer par cristallisation fractionnee. Nous isolons de l'acide benzoïque et de nouvelles aiguilles jaunes fusibles à 78°. Celles-ci portées à l'ebullition dans de la soude à 30 % se décomposent en acide benzoïque et acetophenone.

Ces divers essais nous ont fait penser que nous étions en presence du tribenzoyl-methane. En effet, celui-ci est connu. Il a ete prepare par Claisen (61) et il a bien les mèmes constantes que notre

corps. Le point de fusion n'est pas net parce qu'il y a un équilibre entre les formes cétoniques et énoliques. Nous avons déjà vu que le produit régénéré de son sel de soude fond 20° plus bas, mais qu'une simple recristallisation dans l'alcool à 95° rétablit le point de fusion normal. En présence de perchlorure de fer, une solution alcoolique de notre mélange prend à froid, mais très lentement une teinte orangée comme l'indique Claisen. Notre produit est presque entièrement sous la forme cétonique, mais celle-ci s'énolise lentement sous l'action du perchlorure de fer. Le corps cristallisé en aiguilles jaunes que nous avons isolé lors de l'attaque de la substance par l'acide sulfurique à 50 % est le dibenzoyl-methane. Nous avons pu, à partir de ce dernier, reconstituer le tribenzoyl par action du chlorure de benzoyle sur son sel de sodium. C'est la méthode de Claisen.

Les cristaux (B) sont beaucoup plus solubles dans l'alcool d'ou ils précipitent a froid en longues aiguilles jaune-pâle, fondant à 156°. Elles contiennent de l'azote.

Dosage d'azote (Micro-Kjeldahl.)

1) Poids de substance = 0 gr. 0139
$SO_4 H_2$ n/35 = 1,925 cc. N % = 5,54

2) Poids de substance = 0 gr. 0136
$SO_4 H_2$ n/35 = 1,900 cc. N % = 5,59

Ce corps est le dibenzoyl-acétonitrile isolé et étudié par E. v. Meyer (44). Il l'a obtenu avec un très mauvais rendement par action du chlorure de benzoyle sur l'acétonitrile en présence de sodium. Ce corps remarquablement stable aux alcalis concentrés, est un acide aussi fort que l'acide benzoïque. Nous avons vu qu'il se dissout à froid dans le bicarbonate de soude. Il est décomposé par l'acide sulfurique a 50 % à l'ébullition. Il se dégage de l'anhydre carbonique et au refroidissement de l'acide benzoïque souillé d'acétophénone cristallise dans la liqueur sulfurique. Celle-ci contient du sulfate d'ammoniaque.

$$C_6 H_5 — CO — CH(—CN) — CO — C_6 H_5 + 2\ OH_2 \rightarrow$$
$$C_6 H_5 COOH + C_6 H_5 — CO — CH_3 + CO_2 + NH_3$$

Les cristaux (D) sont souillés par de l'acide benzoïque. Nous avons pu les purifier en dissolvant ce dernier dans de l'eau bouillante. Après deux recristallisations dans l'ether de petrole, ils fondent à 140°-142°. Ils contiennent de l'azote.

Combustion :

1) Poids de substance = 0 gr. 0173
CO_2 = 0 gr. 0457 H_2O = 0 gr. 00810
C % = 72.0 H % = 5.20

2) Poids de substance = 0 gr. 0164
CO_2 = 0 gr. 04345 H_2O = 0 gr. 00770
C % = 72.2 H % = 5.15

Dosage d'azote. (Micro-Kjeldahl.)

1) Poids de substance = 0 gr. 0112
SO_4H_2 n 35 = 4.70 cc. N % = 16.8

2) Poids de substance = 0 gr. 0109
SO_4H_2 n 35 = 4.55 cc. N % = 16.7

Microcryoscopie dans le camphre :

1) Poids de substance = 0 gr. 00525
Poids de camphre = 0 gr. 06935 $\Delta = 12.5$

$$M = \frac{40 \times 5.25 \times 1.000}{69.35 \times 12.5} = 242$$

Nous avons pensé que ce corps qui correspond à la formule brute $C_{13}H_{13}N_3O$
M = 251 C % = 71.7 H % = 5.18 N % = 16.7

était un dérivé benzoyle de la 2.4 dimethyl 6 amino 3 cyanopyridine isolée par M. Bruylants dans les produits résultant de l'action des organo-magnésiens sur l'acétonitrile. Nous avons essayé de saponifier le peu de produit qui nous restait (2 cg.) par de la soude à 20 %. Nous avons bien pu caractériser l'acide benzoïque mais pas la diméthyl aminocyanopyridine dans les produits de décomposition.

La poudre jaune (E) est lavée à l'éther. Elle perd un peu de sa coloration. Elle est soluble dans l'alcool, le benzène, l'acétate d'éthyle et le chloroforme, mais nous n'avons pas réussi à la faire cristalliser. Par évaporation du solvant, on obtient toujours une résine dure, facile à pulvériser et dont le point de fusion se situe entre 110° et 115°. Elle ne contient pas d'azote.

Combustion :

1) Poids de substance = 0 gr. 0234
CO_2 = 0 gr. 0694 H_2O = 0 gr. 0098
C % = 80,9 **H % = 4,66**

2) Poids de substance = 0 gr. 0225
CO_2 = 0 gr. 0.668 H_2O = 0 gr. 0945
C % = 81,0 **H % = 4.67**

Microcryoscopie dans le camphre :

1) Poids de substance = 0 gr. 0101
Poids de camphre = 0 gr. 0998 $\Delta = 10°$

$$M = \frac{40 \times 10.1 \times 1.000}{99.8 \times 10} = 405$$

2) Poids de substance = 0 gr. 00895
Poids de camphre = 0 gr. 11325 $\Delta = 8°$

$$M = \frac{40 \times 8,95 \times 1.000}{113,25 \times 8} = 395$$

Attaque à la soude à 20 % :

Par ébullition à reflux la résine jaune finit par disparaître dans la solution. Par neutralisation on régénère des cristaux blancs. Ceux-ci, après une extraction au carbonate de soude, se séparent en acide benzoïque et tribenzoyl-méthane. Ce corps est le benzoate de la forme énolique du tribenzoyl-méthane. Celui-ci est également con. ı. Il a été préparé par Claisen (62) par action du

chlorure de benzoyle sur le sel de potassium du tribenzoyl-méthane. Ce chimiste avait réussi à le faire cristalliser à partir d'un mélange d'acétate d'éthyle et de ligroïne. Il était arrivé à un produit incolore après un grand nombre d'opérations. Nous avons pu, nous aussi, l'obtenir cristallisé par cette méthode. Mais, après une courte ébullition sur du noir animal, un seul essai suffit pour avoir de petits cristaux cubiques, absolument incolores, et fondant nettement à 121°. Cette température est bien celle indiquée par Claisen. Nous avons préparé l'α oxybenzoyl ββ dibenzoyl-styrolène par la méthode décrite par cet auteur. Un mélange des deux a bien le même point de fusion.

Mesure du moment électrique.

Il est curieux que des corps de constitution aussi voisine que le dibenzoyl-acétonitrile et le tribenzoyl-méthane aient des propriétés aussi différentes.

En effet, le dibenzoyl-acétonitrile est coloré en jaune et a un point de fusion de 156° parfaitement net. Bien que l'on puisse prévoir l'existence d'une tautomérie céto-énolique il a jusqu'ici été impossible de préparer le tautomère du produit connu. Celui-ci a un hydrogène extrêmement mobile qui lui confère une fonction acide et l'on peut très facilement obtenir à froid ses sels métalliques. En solution alcoolique il donne immédiatement une très vive coloration rouge au perchlorure de fer.

Le tribenzoyl-méthane est incolore. Son point de fusion beaucoup plus élevé n'est pas très net, 230°-236°. Il varie avec la vitesse de chauffage et la composition du verre dans lequel on fait cette mesure. On connaît parfaitement son tautomère énolique. L'hydrogène est beaucoup plus stable et il faut chauffer jusqu'à 70°-80° pour obtenir une dissolution de tribenzoyl-méthane dans une

(*) Les mesures de moment électrique ont été faites par M. Mauret dans le laboratoire de M. Mignonac. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de toute ma reconnaissance.

Une étude plus détaillée de ces mesures est en cours de publication.

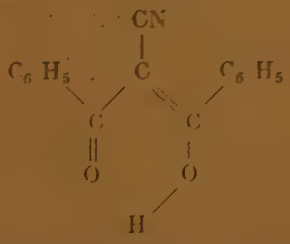
lessive de soude à 10 %. Enfin, sous l'action du perchlorure de fer, une solution alcoolique de ce corps ne se colore que très lentement en rouge, et cette teinte ne devient jamais très intense.

La mesure du moment électrique de ces molécules permet de mettre en évidence des différences de structure, qui expliquent très bien les propriétés de ces deux corps.

Le dibenzoyl-acétonitrile en solution dans le benzène à 20° a un moment de 1,2.

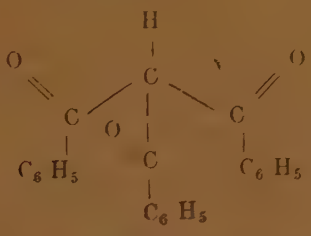
Le tribenzoyl-méthane en solution dans le dioxane a 20° a un moment de 5,8.

Nous avons calculé le moment électrique de toutes les structures possibles et nous avons comparé ces chiffres avec ceux obtenus expérimentalement. Pour le dibenzoyl-acétonitrile le moment calculé le plus voisin est de l'ordre de 1. Il correspond à une structure chelatée.



I

Pour le tribenzoyl-méthane le moment calculé le plus voisin est égal à 5,77. Il correspond à une structure cétonique admettant un axe de symétrie d'ordre 3, dans laquelle les trois oxygènes sont dans le même plan et à égale distance de l'hydrogène.



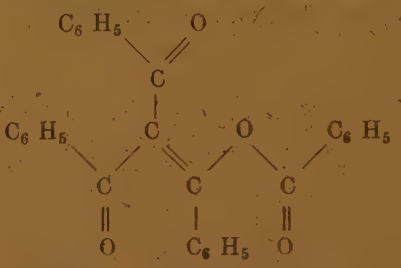
II

Dans le cas du dibenzoyl-acétonitrile on peut admettre que la légère différence observée entre les moments électriques calculés et expérimentaux est due, soit à une

chélation incomplète, soit à une polarisation atomique comme dans le cas des acétyl-acétones métalliques. (63.)

Nous avons également mesuré le moment électrique de l'α oxybenzoyl ββ dibenzoyl-styrolène ou benzoate d'α phényl ββ dibenzoyl-vynile, en solution dans le benzène à 20° et à 50°. Dans les deux cas, le moment expérimental est égal à 4,15.

Nous avons ici deux moments calculés voisins de ce chiffre : 4,05 dans le cas d'une libre rotation des groupements benzoyls, 3,92 dans le cas d'une formule plane dérivant de la structure chélatée du tribenzoyl-méthane.



III

Puisque le moment mesuré est le même à 20° et à 50°, il faut admettre soit une rotation totale dès 20°, soit un blocage des résidus benzoyls. Mais vu l'encombrement de ceux-ci, cette rotation est peu probable. Aussi, étant donné que ce corps se forme aux dépens de la forme énolique du tribenzoyl-méthane, nous pensons que sa structure est voisine de celle indiquée par la formule (III), dans laquelle une légère inflexion des résidus benzoyls, correspondant à un plus grand éloignement des groupements $= C = O$ induit un moment électrique légèrement supérieur. Ici, encore, cette structure asymétrique peut expliquer que l'introduction du quatrième benzoyl fasse tomber le point de fusion de 236° à 121° en détruisant la symétrie du tribenzoyl-méthane.

DISCUSSION DES RESULTATS

Nous avons vu que MM. Mignonac et Hoffmann [37] avaient pu obtenir des dérivés N acylés du cyanure de benzyle en traitant le sel de sodium de celui-ci par un chlorure d'acide. Avec l'acétonitrile, ces chimistes n'avaient pu obtenir que le dérivé diacétylé du diacétonitrile. Auparavant, E. v. Meyer [44] et O. Seidel [45] avaient isolé quelques cristaux de dibenzoyl-acétonitrile en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur l'acétonitrile sodé; mais, dans ce corps, les deux benzoyls sont fixés sur le carbone.

Avec les dérivés organo-magnésiens de l'acétonitrile, la réaction est sensiblement différente. En effet, nous avons bien retrouvé le dibenzoyl-acétonitrile de E. v. Meyer, mais le produit principal est le tribenzoyl méthane. Ceci peut paraître surprenant à première vue. Toutefois la formation de ces deux corps s'explique très bien, comme nous le verrons plus loin, si l'on considère que le complexe organo-magnésien de l'acétonitrile est monomère.

$$CH_2 = C = NMg\ Br$$

L. Pauling, H. P. Springall et K. S. Palmer [64] ont mesuré par diffraction des électrons les distances interatomiques dans l'acétonitrile. Ils ont trouvé :

1,49 Å ∓ 0,03 pour $= C - C =$

1,16 Å ∓ 0,03 pour $- C \equiv N$

Ces mesures semblent donner raison à certains des chimistes qui nous ont précédés. Ceux-ci supposaient, en effet, que l'acétonitrile était un mélange des formes nitriles et cétène-imine en équilibre. Mais nous avons vu que la forme cétène-imine est très active. Elle se polymérise instantanément lorsqu'on la régénère du complexe organo-magnésien $CH_2 = C = NMg\ Br$. Or, des échantillons d'acétonitrile pur, conservés depuis plusieurs années, ne contiennent aucune trace de ces polymères. Aussi, nous pensons que ces anomalies dans les distances interatomiques indiquent plutôt une déformation permanente de la molécule $CH_3 - C \equiv N$ entraînant un relâchement des hydrogènes du $- CH_3$.

Si l'on fait réagir l'acétonitrile avec différents organo-magnésiens on constate que l'on obtient toujours un mélange de polymères, de cétone, et d'hydrocarbure. En série aliphatique le rendement en cétone décroît en même temps que la condensation en carbone du magnésien mis en œuvre, jusqu'à s'annuler pour les termes les plus légers. A la réaction habituelle

$$CH_3 - CN + RMg\ Br \longrightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{C}} = N\ Mg\ Br$$

vient se superposer une deuxième réaction due à la mobilité particulière des hydrogènes du $- CH_3$. Elle fait apparaître la forme cétène-imine du nitrile en libérant l'hydrocarbure correspondant à l'organo-magnésien utilisé.

$$\begin{array}{l} H_2 = \overset{-}{C} - \overset{+}{C} \equiv \overset{-}{N} \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad H \end{array} \longrightarrow RH + CH_2 = C = N\ Mg\ Br$$

$$\begin{array}{l} \qquad\quad | \\ \qquad\quad \overset{+}{H} \quad \overset{-}{R} - \overset{+}{Mg} - \overset{-}{Br} \end{array}$$

Dans le cas général les deux réactions sont en équilibre, mais si nous employons des organo-magnésiens tels que le bromure de méthyl ou d'éthyl magnésium, l'hydrocarbure gazeux qui apparaît se dégage immédia-

tement et déplace ainsi l'équilibre en faveur de la deuxième réaction.

Le magnésien du cétène-imine $CH_2 = C = NMg\ Br$ est très actif et peut réagir sur une nouvelle molécule d'acétonitrile suivant l'équation

$$CH_2 = C = NMg\ Br + CH_3 - C \equiv N \rightarrow$$
$$CH_3 - C\ (= NMg\ Br) - CH_2 - CN$$

A mesure que la concentration de $CH_2 = C = NMg\ Br$ augmente par rapport à celle de $C_2 H_5\ MgMr$, cette réaction prend de plus en plus d'importance. Ceci explique le ralentissement du dégagement gazeux en fin d'expérience dans le cas général. Si l'on opère à basse température, cette réaction devient prépondérante et il se dégage une seule molécule d'hydrocarbure pour deux d'acétonitrile.

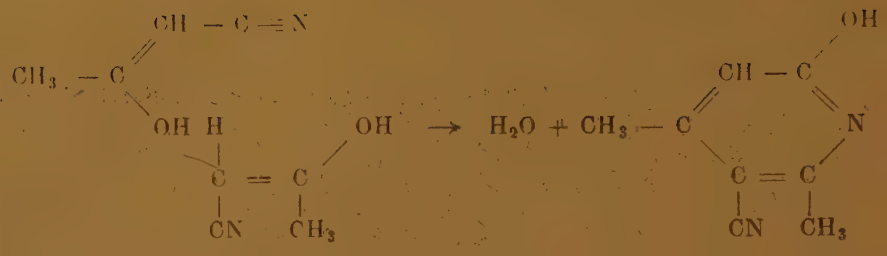
Pour nous limiter à la deuxième réaction, nous avons dû opérer en présence d'un grand excès de bromure d'éthylmagnésium. Dans ce cas, le cétène-imine se dimérise au cours du traitement par l'eau. Finalement, le produit principal de la réaction est toujours le diacétonitrile.

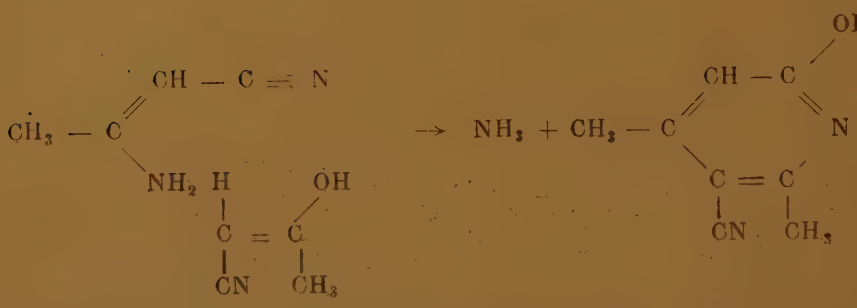
$$— C\ (=NH) — CH_2 — CN \rightleftarrows CH_3 — C\ (—NH_2) = CH — CN$$

En présence d'eau, il perd une molécule d'ammoniac et donne la cyanacétone.

$$CH_3 — C\ (—NH_2) = CH — CN + OH_2 \rightarrow$$
$$NH_3 + CH_3 — C\ (— OH) = CH — CN$$

Nous pouvons expliquer la formation de la 2,4 diméthyl 6 oxy 3 cyanopyridine, soit par la condensation de deux molécules de cyanacétone avec élimination d'eau, soit par la condensation d'une molécule de diacétonitrile avec une de cyanacétone par élimination d'ammmoniac. Cette condensation s'effectue au cours de la distillation.





Si l'on essaie de bloquer la forme cétène-imine en fixant des résidus benzoyls, on obtient directement le dérivé triacylé même si l'on n'emploie que le quart de la quantité théorique de chlorure de benzoyle. Nous pensons qu'il y a d'abord fixation du chlorure de benzoyle sur la double liaison, comme dans le cas du cyanure de benzyle sodé.

$$CH_2 = C = NMg\ Br + C_6H_5COCl \longrightarrow$$
$$C_6H_5CO - CH_2 - CCl = NMg\ Br \longrightarrow$$
$$C_6H_5CO - CH_2 - CN + Cl\ Mg\ Br$$

La presence du résidu benzoyl augmente la mobilite des hydrogènes du — CH_2 et la cyanacétophénone fournit immédiatement un nouveau complexe azoto-bromo-magnésien, aux dépens du premier non encore transformé. Celui-ci libère le cétène-imine qui se polymérise aussitôt.

$$C_6H_5CO - CH_2 - CN + CH_2 = C = NMg\ Br \longrightarrow$$
$$C_6H_5CO - CH = C = NMg\ Br + CH_2 = C = NH$$

Une nouvelle molécule de chlorure d'acide se fixe sur la double liaison.

$$C_6H_5CO - CH = C = NMgBr + C_6H_5COCl \longrightarrow$$
$$(C_6H_5 - CO)_2 = CH - CCl = NMgBr \longrightarrow$$
$$(C_6H_5 - CO)_2 = CH - CN + ClMgBr$$

Nous avons maintenant une β dicétone qui est encore plus active. Elle s'énolise très facilement et le nouveau magnésien n'aura plus la forme cétène-imine, mais la forme énolique d'où l'impossibilité d'obtenir des dérivés N benzoylés par ce procédé.

$$C_6H_5 - C = C - CN \quad + \quad CH_2 = C = NMgBr \longrightarrow$$
$$\quad\quad | \quad\quad | \qquad\qquad\qquad\

Le nitrile α benzoyl β oxybenzoyl-cinnamique est connu. O. Seidel (45) a pu le préparer en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur le sel d'argent du dibenzoyl-acétonitrile. Il signale, comme nous avons pu le constater nous-mêmes, que ce corps est extrêmement instable en présence d'alcali. Il se décompose aussitôt en acide benzoïque et dibenzoyl-acétonitrile.

Le tribenzoyl-acétonitrile est inconnu, mais on peut prévoir que la présence de trois benzoyls sur le même carbone confère une très grande mobilité au groupement — C ≡ N. En nous basant sur le fait que la solution aqueuse contient de l'anhydride carbonique et de l'ammoniaque, nous pensons que ce corps se décompose immédiatement en tribenzoyl-méthane et acide isocyanique sous l'action de l'eau.

$$(C_6H_5 - CO)_3 \equiv C - CN + OH_2 \longrightarrow (C_6H_5 - CO)_3 \equiv C - H + CNOH$$

Le tribenzoyl-méthane existe sous deux formes tautomères en équilibre. La forme cétonique, la moins soluble, précipite. La forme énolique reste en solution. En présence de chlorure de benzoyle et des réactifs alcalins mis en œuvre (magnésie, carbonate de soude et soude), elle se transforme ultérieurement en α oxybenzoyl ββ dibenzoyl-styrolène.

$$(C_6H_5 - CO)_2 = C = \underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}} - C_6H_5 + NaOH + C_6H_5 - COCl \longrightarrow$$

$$ClNa + OH_2 + (C_6H_5 - CO)_2 = C = \underset{\displaystyle CO - C_6H_5}{\overset{|}{C}} - C_6H_5$$

Ce mécanisme explique les très faibles rendements observés. Nous voyons, en effet, qu'il faut mettre en œuvre trois molécules d'acétonitrile pour en obtenir une seule de produit benzoylé.

Dans ces conditions, les rendements par rapport au nitrile sont :

30 à 35 % pour le tribenzozyl-méthane;
10 à 12 % pour le dibenzoyl-acétonitrile;
4 à 5 % α oxybenzoyl ββ dibenzoyl-styrolène.

CONCLUSION

Au cours de ce travail dont le but était l'étude de la tautomérie de l'acétonitrile sous l'influence des dérivés organo-magnésiens ,nous avons rencontré de grosses difficultés dues à l'activité intense de ces corps et à la complexité des réactions. Ceci nous a amené à travailler sur de petites quantités, dans les conditions assez délicates.

Nous avons préparé l'acétonitrile par voie catalytique en phase gazeuse à partir d'ammoniac et d'anhydride et d'acide acétique. Pour cela nous avons réalisé une installation entièrement automatique, puis nous avons mis au point une nouvelle méthode de dosage et un procédé de purification.

Nous avons montré que le kaolin est un excellent catalyseur pour cette préparation. Dans ces conditions, on obtient un meilleur rendement avec l'anhydride acétique qu'avec l'acide.

L'action du bromure d'éthyl-magnésium sur l'acétonitrile a fait l'objet de nombreux et intéressants travaux. Nous en avons repris l'étude, et nous avons confirmé qu'elle ne conduit pas à la méthyl-éthyl-cétone, selon la réaction de Blaise, mais que les deux produits prin-

cipaux sont le β imino-butyronitrile et la 2.4 diméthyl 6 oxy 3 cyanopyridine comme cela avait déjà été montré par M. Bruylants.

En opérant à diverses températures avec des organo-magnésiens purifiés et dans des conditions rigoureuses, nous avons pu fixer expérimentalement le mécanisme de cette réaction, et donner une explication de cette exception à la règle générale.

Nous avons démontré que la forme cétène-imine libre est extrêmement instable et qu'elle ne préexiste pas dans l'acétonitrile, même à l'état de traces. Cette forme apparaît sous l'action du bromure d'éthyl-magnésium dans le complexe azoto-bromo-magnésien qui en résulte, et que nous avons été amenés à isoler. Celui-ci est plus actif que le bromure d'éthyl-magnésium, surtout à basse température.

Comme le produit principal de la réaction est le β imino-butyronitrile ou diacétonitrile,, il était intéressant de savoir si le complexe azoto-bromo-magnésien était sous forme mono ou dimère. Pour cela nous avons étudié l'action du chlorure de benzoyle sur ce corps, et nous avons montré que là encore la réaction est fort complexe et sensiblement différente de celle que l'on observe dans le cas des dérivés sodés de l'acétonitrile. On obtient, en effet, du dibenzoyl-acétonitrile, et de l'α oxybenzoyl ββ dibenzoyl-styrolène. Nous avons pu établir le mécanisme de cette curieuse réaction, et en déduire que le complexe azoto-bromo-magnésien était un monomère.

Nous avons ainsi indiqué une nouvelle préparation, relativement aisée du tribenzoyl-méthane.

Nous pensons avoir démontré assez clairement qu'il est impossible d'obtenir des dérivés N acylés de l'acétonitrile par action de chlorures d'acide sur son complexe organo-magnésien.

Enfin la mesure des moments électriques du dibenzoyl-acétonitrile, du tribenzoyl-méthane, et l'α oxybenzoyl- ββ dibenzoyl-styrolène, nous a permis de nous prononcer sur les structures spatiales de ces composés, qui expliquent leurs propriétés chimiques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) MOUREU et MIGNONAC. *Ann. Chimie* XIV (9) p. 322 (1920).

(2) BRUYLANTS. *Bull. Acad. Roy. Belge.* VIII p. 7 (1922).

(3) MIGNONAC et HOFFMANN *C. R.* t. 191, p. 718 (1930).

(4) MIGNONAC et HOFFMANN. *Thèse de Doctorat* Strasbourg 1931.

(5) E. v. MEYER, *Journ. Prakt. Chem.* t. 22, p. 262 (1888) t. 38 p. 336.

(6) HOLTZWART. *Journ. Prakt. Chem.* t. 38, p. 343 (1889), t. 39 p. 230.

WACHE. *Journ. Prakt. Chem.* t. 39, p. 245 (1889).

(7) V. MEYER. *Ber.* t. 21 p. 1291 (1888).

(8) BOUVEAULT et HANRIOT. *Bull. Soc. Chim.* t. 1, p. 170 p. 548 (1889).

BOUVEAULT. *Thèse de Doctorat* (1890).

(9) NEF *Annalen.* t. 270, p. 267 (1892), t. 280, p. 291 (1894), t. 287, p. 261 et 281 (1895).

(10) HESSE. *American. Chem. Journ.*, t. 18, p. 723 (1896). *Thèse de Doctorat*, Chicago (1896).

(11) NEF. *Annalen.*, t. 298, p. 266 (1897).

(12) HALLER et MULLER. *C. R.* t. 39, p. 1180 (1904). *Ann. Chim. Phy.* t. 15, p. 289 (1908).

(13) Opolski et Weinbaum. *Bert.* t. 47, p. 1560 (1914).

(14) Upson et Thompson. *Journ. Am. Chem. Soc.* t. 44, p. 181 (1922).

(15) Rising et See. *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 49, p. 254 (1927), t. 50, p. 262 (1928).

(16) Rising et Braun. *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 52, p. 1096 (1930).

(17) Rising et Lowe, *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 52, p. 2524 (1930).

(18) Upson, Maxwell et Parmelee. *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 52, p. 1971 (1930).

(19) Schlenk et Bergmann. *Annalen.*, t. 463 p. 38 (1928).

(20) Bruylants. *Bull. Acad. Scien. Belge*, t. 7 p. 252 (1921); t. 8 p. 7 (1922).

(21) Baerts. *Bull. Soc. Chim. Belge*, t. 31, p. 184 (1922).

(22) Bruylants. *Bull. Ac. Scien. Belge*, t. 9 p. 37 (1923).

(23) Bruylants et Gevaert. *Bull. Acad. Scien. Belge*, t. 9, p. 27 (1923).

(24) Bary. *Bull. Soc. Chim. Belge*, t. 31, p. 184 (1922).

(25) Blaise, *C. R.*, t. 132, p. 38 (1901).

(26) Blaise, *C. R.*, t. 133, p. 217 (1901).

(27) Moureu et Mignonac. *C. R.*, t. 156, p. 1801 (1913).

(28) Moureu et Mignonac. *Ann. Chim.* t. 14 p. 322 (1920).

(29) Mignonac et Hoffmann *C. R.*, t. 191 p. 718 (1930).

(30) Holtzwart. *Journ. Prakt. Chem.*, t. 39, p. 233 (1889).

(31) Hanriot et Bouveault. *Bull. Soc. Chim.*, t. I, p. 172 (1889).

(32) Bodroux et Taboury. *C. R.*, t. 150, p. 1241 (1910).

(33) Bodroux et Taboury. *Bull. Soc. Chim.*, t. 7, p. 666 (1910).

(34) P. Ramart. *C. R.*, t. 182, p. 1226 (1926).

(35) Ziegler et Ohlinger. *Annalen.*, t. 495, p. 84 (1932).

(36) Rising et See. *Journ. Ann. Chem. Soc.*, t. 52, p. 1971 (1930).

(37) Mignonac et Hoffmann. *C. R.*, t. 191, p. 718 (1930). *Thèse de Doctorat*, Strasbourg (1931).

(38) Nef. *Annalen.* t. 270, p. 268-335 (1892).

(39) Arndt Scholz et Frobel. *Annalen., t.* 521, p. 95 (1936).

(40) Arndt et Martius, *Annalen.*, t. 499, p. 288 (1932).

(41) Arndt et Scholz *Annalen.*, t. 510, p. 62 (1934).

(42) Arndt et Rose. *Journ. chem. Soc. London.* (1935), p. 1.

(43) Bodroux, *Bull. Soc. Chim.* t. 9, p. 726 (1911).

(44) E. v. Meyer, *Journ. Prakt. Chem.*. t. 42, p. 267 (1890).

(45) O. Seidel, *Journ. Prakt. Chem.*, t. 58, p. 129 (1898).

(46) Van Epps et Reid, *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 38, p. 2130.

(47) Mailhe. *Bull. Soc. Chim.* (4) 23-233. *Ann. Chim. Phys.* (9) 13 - 188 - 215 - 216.

(48) Upson et Sands. *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 44, p. 2307.

(49) I. G. Farben. *Ind.* E. P. 332.258 (1930).
D. R. P. 503.133 (1930).
528.897 (1931).
526.598 (1929).
547.118 (1932).
558.565 (1935).
B. F. 38.072 (1931).
B. Belg. 366.696 (1930).

(50) Mitchell et Reid. *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 53, p. 321.

(51) Kiu Hei Kobayashi et Jiro Abe. *Journ. Soc. Chem. Ind. Jap.* t. 36 p. 42-43 (1933).

(52) Jiro Abe. *Waseda Applied. Chem. Soc.*, t. 21, p. 27 - 31 (1933).

(53) J. Amiel et G. Nomine. *C. R. heb. Acad. Scienc.*, t. 224, p. 483-484. *Zen. Bla.* janvier 1948, p. 34.

(54) Alais Froges et Camargue. *C. A.* p. 2983i (1948).

(55) Mignonac et Hoffmann, *Thèse de Doctorat*, à Strasbourg, p. 80 (1931).

(56) W. J. Hale et F. C. Vibrans. *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 40, p. 1060.

(57) Bruylants. *Bull. Acad. Scien. Belge*, t. 8 p. 7 (1922)

(58) Holtzwart. *Journ. Chem. Prak. Chem.* (2) 39 p. 230 (1889).

(59) Moir. *Journ. Chem. Soc. London*, t. 81, p. 100 (1902).

(60) E. v. Meyer. *Journ. Prakt. Chem.*, (II) t. 52. p. 83; t. 78, p. 498.

(61) Claisen *Annalen.* t. 291, p. 92.

(62) Claisen, *Annalen*, t. 291, p. 103.

(63) L. E. Sutton, A. F. Finn et G. C. Hampson. *Journ. Chem. Soc. London.* Septembre 1948.

(64) L. Pauling, H. P. Springall et K. S. Palmer. *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 61, p. 927.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Le Contraste de Phase en Microscopie

VU ET APPROUVÉ :
Toulouse, le 28 Décembre 1950
Le Doyen
de la Faculté des Sciences
CAPDECOMME

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Toulouse, le 28 Décembre 1950
Le Recteur
Président du Conseil
de l'Université
P. DOTTIN.

Imp. Toulousaine (Vve Lion et Fils), 2, rue Romiguières, Toulouse.

A. a 82 Dép. lég. 1er trim. 51